

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-110261

(43)Date of publication of application : 12.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00  
B01J 35/02  
C01G 23/053  
H01L 31/04

(21)Application number : 2000-302389

(71)Applicant : CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.2000

(72)Inventor : KOYANAGI TSUGUO  
KOMATSU MICHIO

## (54) NEW METAL OXIDE PARTICLES AND APPLICATION THEREOF

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a new metal oxide particles capable of efficiently utilizing the incident light without radiating the light out of the particles and capable of improving the photocatalyst activity and the photoelectric transducing efficiency.

**SOLUTION:** This metal oxide particle is formed of a core particle and a shell layer formed on the surface of the core particle. A mean diameter of the metal oxide particles exists in a range at 100-3100 nm, and the refractive index of the core particle is higher than that of the shell layer, and a mean diameter ( $P_c$ ) of the core particles exists in a range at 50-3000 nm, and the shell layer is formed of a fine particle layer formed of shell layer forming fine particles having a mean diameter ( $P_s$ ) in a range at 2-50 nm.  $P_c$  and  $P_s$  satisfies a relation that is  $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$ .

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A core particle.

A shell layer formed in the core particle surface.

It is in a range whose mean particle diameter of a metallic oxide particle it is the metallic oxide particle provided with the above, and is 100-3100 nm, A refractive index of a core particle is higher than a refractive index of a shell layer, and it is in a range whose mean particle diameter (Pc) of a core particle is 50-3000 nm, A shell layer is a particle layer which consists of particles for shell layer formation of a range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm, and Pc and Ps are  $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ . A certain relation is satisfied.

[Claim 2]It is in a range whose mean particle diameter it is a core particle and a metallic oxide particle which consists of shell formed in the core particle surface, and is 100-3100 nm, A band gap of an ingredient which constitutes a shell layer is higher than a band gap of an ingredient which constitutes a core particle, It is in a range whose mean particle diameter (Pc) of a core particle is 50-3000 nm, A metallic oxide particle satisfying a relation whose shell layer is a particle layer which consists of particles for shell layer formation of a range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm, and Pc and whose Ps are  $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ .

[Claim 3]The metallic oxide particle according to claim 1 being higher than a band gap of an ingredient from which a band gap of an ingredient which constitutes said particle for shell formation constitutes a core particle.

[Claim 4]A substrate with which it comes to form a metal oxide semiconductor film (2) which has an electrode layer (1) on the surface, and adsorbed photosensitization material on this electrode layer (1) surface.

It is an electrode layer (3) to the surface.

It is the photoelectricity cell provided with the above, and, in a metal oxide semiconductor film (2), at least one substrate and electrode layer have transparency, including the metallic oxide particle according to any one of claims 1 to 3.

[Claim 5]The photoelectricity cell according to claim 4, wherein specific surface area of a shell layer which is in a range whose mean particle diameter of a metallic oxide particle is 100-600 nm, and is computed by a following formula (A) is in the range of 10 - 200-m<sup>2</sup>/g.

$$S_s = (S_p - S_c - a) / (1 - a)$$

(S<sub>s</sub> is the specific surface area of a shell layer among a formula, S<sub>p</sub> is the specific surface area of a metallic oxide particle, S<sub>c</sub> is the specific surface area of a core particle, and a shows a weight percentage (%) of a core particle in a metallic oxide particle)

[Claim 6]A photocatalyst using the metallic oxide particle according to any one of claims 1 to 3.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the metallic oxide particle which has the core shell structure used suitably for the metal oxide semiconductor film for photoelectricity cells. In detail, when it is used for formation of the metal oxide semiconductor film for photoelectricity cells, it is related with the photoelectricity cell and photocatalyst using the new metal oxide particle which can improve photocatalyst activity, photoelectric conversion efficiency, etc., and this metal oxide particle.

[0002]

[Background of the Invention]The metal oxide semiconductor material which has a high band gap is used for other photosensors, accumulation-of-electricity materials (battery), etc., such as a photoelectric conversion material and a photocatalyst material. Among these, a photoelectric conversion material is the material which can take out light energy continuously as electrical energy, and is a material which transforms light energy into electrical energy using inter-electrode electrochemical reaction. If such a photoelectric conversion material is irradiated, the electron which it was generated by the electron in one electrode side, moved to the counter-electrode, and moved to the counter-electrode will move as ion in the inside of an electrolyte, and will return to one electrode. Since this energy conversion is continuation, it is used for the solar cell etc., for example.

[0003]A common solar cell is provided with base materials, such as a glass plate which formed the film of the semiconductor for photoelectric conversion materials on base materials, such as a glass plate which formed the transparency conducting film first, and considered it as the electrode, next formed another transparency conducting film as a counter-electrode, encloses an electrolyte with inter-electrode [ these ], and is constituted. If the photosensitization material which stuck to the semiconductor for photoelectric conversion materials is irradiated with sunlight, photosensitization material will absorb and excite the light of a visible region. The electron which the electron by which it is generated by this excitation moved and ranked second to a semiconductor, moved to the transparent conductive glass electrode, moved to the counter-electrode through the lead which connects two electrodes, and moved to the counter-electrode returns the redox system in an electrolyte. On the other hand, although the photosensitization material which moved the electron to the semiconductor is in the state of an oxidant, it is returned by the redox system in an electrolyte, and this oxidant returns to the original state. Thus, an electron flows continuously and a photoelectric conversion material functions as a solar cell.

[0004]As this photoelectric conversion material, the thing to which the spectral sensitization dye which has absorption in a light range was made to stick is used for the semiconductor surface. For example, to JP,1-220380,A, the solar cell which has a spectral-sensitization-dye layer which consists of transition metal complexes, such as a ruthenium complex, on the surface of a metal oxide semiconductor is indicated. The solar cell which has a spectral-sensitization-dye layer which becomes the surface of the titanium oxide semiconductor layer doped with the metal ion from transition metal complexes, such as a ruthenium complex, in the Patent Publication Heisei No. 504023 [ five to ] gazette is indicated.

[0005]It is important for light conversion improve efficiency that electron transfer is promptly performed to a titanium oxide semiconductor layer from spectral-sensitization-dye layers, such as a ruthenium complex which absorbed and excited light in the above solar cells, If an electronic transition is not performed promptly, there is a problem to which the recombination of a ruthenium complex and an electron happens again, and light conversion efficiency falls. For this reason, increasing the amount of adsorption of the spectral sensitization dye to the titanium oxide semiconductor membrane surface, or raising electron transfer nature in titanium oxide semiconductor membrane is examined.

[0006]for example, the time of forming titanium oxide semiconductor membrane — a titania — sol is applied on an electrode substrate, it dries, and carries out by repeating the process subsequently calcinated, a porous thick film is formed, and

making the quantity of Ru complex supported on the surface increase is proposed by porosity-izing semiconductor membrane. Calcination between titania particles is performed at the temperature of not less than 400 \*\*, and raising conductivity is also proposed. Furthermore, by Patent Publication Heisei No. 511113 [ six to ], in order to make an effective surface increase, dipping in the solution of a titanium chloride or making a titania film accumulate electrochemically using the hydrolyzing liquid of a titanium chloride is proposed.

[0007]However, in these methods, in order to raise electronic transition nature, titanium oxide semiconductor membrane is calcinated, For this reason, there was a problem of porosity falling and the amount of adsorption of spectral sensitization dye falling by sintering of particles, photoelectric conversion efficiency was not necessarily enough and the further improvement was desired. Then, this invention persons have proposed the manufacturing method and photoelectricity cell of the titanium oxide semiconductor membrane for photoelectricity cells which improved these points (JP,11-339867,A).

[0008]In the latest photoelectricity cell, raising the amount of adsorption of photosensitization material further, and raising photoelectric conversion efficiency is called for especially. Although what is excited or activated by ultraviolet rays is main as for the conventional photocatalyst, Activity may not necessarily be able to say that it is enough, and in order to raise photocatalyst activity further, the capacity factor of ultraviolet rays is raised, or the appearance of the photocatalyst which is excited or activated and in which it deals also by the light of a light range is searched for.

[0009]As a result of inquiring wholeheartedly that an aforementioned problem should be solved, this invention persons under such circumstances A core particle, It is a metallic oxide particle which consists of a shell layer formed in the core particle surface, the refractive index of a core particle being higher than the refractive index of a shell layer, and, when a shell layer forms semiconductor membrane using a certain metallic oxide particle formed from the particle layer which consists of particles for shell layer formation of the range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm, Since the refractive index of the ingredient which constitutes a core particle is higher than the refractive index of the ingredient which constitutes a shell layer, The light which entered does not come out of particles easily, and it is used efficiently, and, moreover, shell, Since it is a particle layer which consists of particles for shell formation in the range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm, it has the meso pore by a particle gap, For this reason, when the diffusibility of a reactant or output improved when it used as a photocatalyst, or the diffusibility of an electrolyte, ion, etc. improved, and electronic recombination decreased and it used as photocatalyst activity or a photoelectricity cell, it found out that photoelectric conversion efficiency etc. could be raised.

[0010]They are a core particle and a metallic oxide particle which consists of a shell layer formed in the core particle surface, The band gap of the ingredient which constitutes a shell layer is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle, and, when a shell layer forms semiconductor membrane using a certain metallic oxide particle formed from the particle layer which consists of particles for shell layer formation of the range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm, Since the band gap of the ingredient which constitutes a shell layer is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle, Since enabling the electron generated by the shell layer to move easily without the barrier of a band gap into a core particle, and an electron returning to a shell layer, and recombining with photosensitization material decreases, while photoelectric conversion efficiency improves, Said thing [ that diffusibility can improve similarly and photoelectric conversion efficiency, photocatalyst activity, etc. can be raised for this reason ] was found out.

[0011]

[Objects of the Invention]An object of this invention is to provide the new metallic oxide particle which can raise photocatalyst activity, photoelectric conversion efficiency, etc., while the light which entered does not come out of particles easily and being able to use efficiently. An object of this invention is to provide the photoelectricity cell whose photoelectric conversion efficiency improved extremely.

[0012]

[Summary of the Invention]The 1st metallic oxide particle concerning this invention is a core particle and a metallic oxide particle which consists of a shell layer formed in the core particle surface, It is in the range whose mean particle diameter of a metallic oxide particle is 100-3100 nm, The refractive index of a core particle is higher than the refractive index of a shell layer, it is in the range whose mean particle diameter (Pc) of a core particle is 50-3000 nm, and a shell layer is a particle layer which consists of particles for shell layer formation of the range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm.

Pc and Ps are  $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ . It is characterized by satisfying a certain relation.

[0013]As for the band gap of the ingredient which constitutes said particle for shell formation, it is preferred that it is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle. The 2nd metallic oxide particle concerning this

invention is in the range whose mean particle diameter it is a core particle and a metallic oxide particle which consists of shell formed in the core particle surface, and is 100-3100 nm, It is higher than the band gap of the ingredient from which the band gap of the ingredient which constitutes a shell layer constitutes a core particle, and is in the range whose mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle is 50-3000 nm, and a shell layer is a particle layer which consists of particles for shell layer formation of the range whose mean particle diameter ( $P_s$ ) is 2-50 nm.

$P_c$  and  $P_s$  are  $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$ . It is characterized by satisfying a certain relation.

[0014]The substrate with which it comes to form the metal oxide semiconductor film (2) which the photoelectricity cell concerning this invention has an electrode layer (1) on the surface, and adsorbed photosensitization material on this electrode layer (1) surface, In the photoelectricity cell in which the substrate which has an electrode layer (3) on the surface arranges so that said electrode layer (1) and an electrode layer (3) may counter, and it provides an electrolyte layer between a metal oxide semiconductor film (2) and an electrode layer (3), It is characterized by at least one substrate and electrode layer having transparency, including the metallic oxide particle of the 1st or 2nd statement that requires a metal oxide semiconductor film (2) for said this invention.

[0015]It is preferred that the specific surface area of the shell layer which is in the range whose mean particle diameter of a metallic oxide particle is 100-600 nm in said photoelectricity cell, and is computed by a following formula (A) is in the range of 10 - 200- $m^2/g$ .

$$S_s = (S_p - S_c - a) / (1 - a) \dots (A)$$

( $S_s$  is the specific surface area of a shell layer among a formula, and  $S_p$  is the specific surface area of a metallic oxide particle, and)  $S_c$  is the specific surface area of a core particle, and the photocatalyst which a requires for this invention which shows the weight percentage (%) of the core particle in a metallic oxide particle is characterized by using the 1st or 2nd metallic oxide particle concerning said this invention.

[0016]

[Detailed Description of the Invention]Hereafter, the metallic oxide particle concerning this invention and its use are explained concretely. The metallic oxide particle concerning this invention is a metallic oxide particle which consists of a core particle and a shell layer formed in the core particle surface.

[0017]As for the metallic oxide particle concerning this invention, it is desirable for 100-3100 nm of the mean particle diameter to be 100-2000 nm in the range of 100-600 nm still more preferably preferably. About the shape of a metallic oxide particle, it does not necessarily need to be spherical and a cube, a rectangular parallelepiped, the particles of which needlelike shape, and these mixtures can be chosen according to the purpose. In the case of the particles except spherical, particle diameter shall mean the upper limit of particles in this way.

[0018]The [1st metallic oxide particle] The 1st metallic oxide particle concerning this invention is a core particle and a metallic oxide particle which consists of a shell layer formed in the core particle surface, and a shell layer is a particle layer which consists of particles for shell layer formation of specific mean particle diameter ( $P_s$ ).

It is characterized by the refractive index of a core particle being higher than the refractive index of a shell layer.

[0019]As an ingredient which constitutes such a core particle, The metallic oxide of 1.93-2.70 has [ 1.90 or more ] a preferably preferred refractive index, Specifically A rutile type titanium dioxide (refractive-index =2.7), an anatase type titanium dioxide (refractive-index =2.5), Crystalline titanium oxide, such as brookite type titanium oxide (refractive-index =2.6), and amorphous titanium oxide (refractive-index =2.2-2.3), Tantalum oxide (refractive-index =2.25), cerium oxide (refractive-index =2.2), A zinc oxide (refractive-index =2.1), zirconium oxide (refractive-index =2.1), tin oxide (refractive-index =2.0), antimonous oxide (refractive-index =2.0), indium oxide (refractive-index =2.0), a lanthanum trioxide (refractive-index =1.95), niobium oxide (refractive-index =2.0), etc. are mentioned.

[0020]As an ingredient which constitutes a shell layer, the metallic oxide which has a refractive index in the range of 1.8-2.6 in general can be used, Specifically Crystalline titanium oxide and amorphous titanium oxide (refractive-index =2.2-2.3), such as brookite type titanium oxide (refractive-index =2.6) and an anatase type titanium dioxide (refractive-index =2.5), Tantalum oxide (refractive-index =2.25), cerium oxide (refractive-index =2.2), Zirconium oxide (refractive-index =2.1), tin oxide (refractive-index =2.0), indium oxide (refractive-index =2.0), niobium oxide (refractive-index =2.0), antimonous oxide (refractive-index =2.0), a lanthanum trioxide (refractive-index =1.95), etc. are mentioned.

[0021]It is preferred that the refractive index difference with the refractive index of a shell layer has still more preferably a refractive index of 0.2 or more of the ingredient which constitutes such a core particle 0.1 or more. At this time, the refractive index of a shell layer means the refractive indices as a shell layer including the gap in not the refractive index peculiar to an ingredient that forms a shell layer but a shell layer. The refractive index of a core particle trickles 2-3 drops

of standard solutions whose refractive index is known on a glass substrate, The particles dried at 120 °C to this are mixed, and a core particle carries out the refractive index of the refractive index of a standard solution when mixed liquor (it is the paste state in many cases) becomes transparent, and the refractive index of a shell layer is measured as follows.

[0022]After applying the dispersion liquid of the particles for shell formation by the spinner method on the silicon wafer which kept the surface at 50 °C and heat-treating them at 160 °C subsequently for 30 minutes, it measured by the ellipsometer. Since the light which entered in particles will carry out multiple scattering of the core particle by a shell layer (light should confine) and will become difficult to penetrate the inside of a core particle if it has such refractive index difference, If it is used for the semiconductor membrane of a photoelectricity cell, the probability which the probability of it being absorbed by photosensitization material and generating an electron becomes high, or is used for activation of a catalyst will become high, and the effect that the capacity factor of light improves will be acquired. Containment of the light by multiple scattering of the light in particles and multiple scattering of the light between particles is typically shown in drawing 1. Drawing 1 (a) shows dispersion of the light which can be set in particles.

Drawing 1 (b) shows dispersion of the light between particles.

[0023]Like drawing 1 (a), by the metallic oxide particle of this invention, since the refractive index of a core particle is higher than the refractive index of a shell layer, lights are scattered about in the inside of a shell layer. Lights may be scattered about in the inside of two or more shell layers. As for the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle, it is preferably desirable that it is the range of 50-600 nm 50-3000 nm.

[0024]Although it is preferred that it is spherical about the shape of this core particle, it does not necessarily need to be spherical and a cube, a rectangular parallelepiped, the particles of which needlelike shape, and these mixtures can be chosen according to the purpose. In the case of the particles except spherical, particle diameter shall mean the upper limit of particles in this way. If the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle is in a mentioned range, multiple scattering between a core particle and the shell layer mentioned later happens easily, and light can be confined. For this reason, the capacity factor of light can be raised.

[0025]When the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle is less than 50 nm, there are few light scattering effects, multiple scattering between core particles does not happen easily, and since the containment effect of light is not acquired, the capacity factor of light does not improve. If the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle exceeds 3000 nm, the particle diameter of the metallic oxide particle obtained will also become large, For this reason, since a particle gap becomes large, the transmission quantity of light increases, the containment effect of light becomes insufficient, and the effect of raising photoelectric conversion efficiency and photocatalyst activity may not be acquired enough.

[0026]When using the metallic oxide particle concerning this invention for the metal oxide semiconductor film for photoelectricity cells, the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle has a preferred thing in the range of 100-600 nm. At the metallic oxide particle concerning this invention, a shell layer comprises particles for shell formation. For this reason, the shell layer has the meso pore by the particle gap for shell formation. When it had such meso pore and is used as a photocatalyst, Since a reactant and output can be diffused promptly, when photocatalyst activity can be improved and it uses as semiconductor membrane of a photoelectricity cell, Since an electron, ion, etc. by which it was generated can be promptly diffused while being able to enlarge the amount of adsorption of photosensitization material, electronic recombination can be controlled and, for this reason, photoelectric conversion efficiency can be raised.

[0027]For this reason, as for the particles for shell formation which constitute a shell layer, it is desirable for the mean particle diameter ( $P_s$ ) to be 2-50 nm in the range of 2-25 nm preferably. When the mean particle diameter ( $P_s$ ) of the particles for shell formation is less than 2 nm, It becomes what has a small pole diameter of the meso pore by the particle gap for shell formation of the shell layer formed, For this reason, when it is used as a photocatalyst, since improvement in the diffusibility of a reactant or output is insufficient and the diffusibility of an electrolyte, ion, etc. does not improve, electronic recombination happens easily, and, for this reason, neither photocatalyst activity nor photoelectric conversion efficiency may improve enough.

[0028]If the mean particle diameter ( $P_s$ ) of the particles for shell formation exceeds 50 nm, Without diffusibility, such as a reactant when it is further used as a photocatalyst, improving, although the pole diameter of meso pore becomes large, The electron transfer nature which the amount of adsorption of photosensitization material falls, or a capacity factor falls, and is generated by a shell layer by reduction (reduction in a touch area) of a point of contact with a core particle may fall, and photoelectric conversion efficiency etc. may not act as Kougami enough.

[0029]It is desirable for the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle and the mean particle diameter ( $P_s$ ) of the particles for shell formation to have satisfied  $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$  and the relation which is  $0.005 \leq P_s/P_c \leq 0.2$  preferably. When the relation of such particle diameter was satisfied, and it becomes possible to form meso pore which was

described above and used as a photocatalyst as a result, while being able to diffuse a reactant and output promptly, When it uses as a photoelectricity cell, the diffusibility of an electrolyte, ion, etc. is high, and since electronic recombination does not happen easily, photocatalyst activity and photoelectric conversion efficiency can be made high.

[0030]In said 1st metallic oxide particle concerning this invention, it is preferred that the refractive index of the ingredient which constitutes a core particle is higher than the refractive index of a shell layer, and it is higher than the band gap of the ingredient from which the band gap of the ingredient which constitutes the particles for shell formation constitutes a core particle. A band gap means the energy difference between a BARENSU band and a conduction band, and it asks by measurement of an ultraviolet absorption spectrum, visible light absorption spectra, etc.

[0031]At this time, as for the band gap of the ingredient from which the band gap of the ingredient which constitutes the particles for shell formation constitutes the range of 1.7-3.8 eV, and a core particle, it is preferred that it is in the range of 1.4-3.2 eV, and it is preferred that there is 0.1 eV or more as band gap difference. The ingredient which has such a band gap is mentioned later.

[0032]The [2nd metallic oxide particle] The 2nd metal oxide particle concerning this invention is a core particle and a metallic oxide particle which consists of a shell layer formed in the core particle surface, and a shell layer is a particle layer which consists of particles for shell layer formation of specific mean particle diameter (Ps).

The band gap of the ingredient which constitutes a shell layer is characterized by being higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle.

If such a metallic oxide particle is used for a photoelectricity cell in order for what has a large band gap to also absorb the light by the side of visible light more, sunlight can be used more effectively.

[0033]Since the band gap of the ingredient which constitutes a shell layer is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle, If the electron generated by the shell layer is enabled to move easily without the barrier of a band gap into a core particle and such a metallic oxide particle is used for a photoelectricity cell, since it will decrease that an electron returns to a shell layer and recombines with photosensitization material, photoelectric conversion efficiency can also be raised.

[0034]At this time, the band gap of the ingredient which constitutes the particles for shell formation 1.7-3.8 eV, As for the band gap of the ingredient which constitutes the range of 2.4-3.4 eV, and a core particle preferably, it is preferred that there is 1.4-3.2 eV in the range of the range of 2.2-3.2 eV preferably, and it is preferred that there is 0.1 eV or more as band gap difference.

[0035]It becomes the height (difference) from the height of a conducting zone (conduction band: CB), i.e., SHE, (standard hydrogen electrode Standard Hydrogen Electrode). For this reason, when it had such band gap difference and the semiconductor membrane for photoelectricity cells is produced, an electronic transition will happen gradually between photosensitization material and a metallic oxide particle. For example, CB in case photosensitization material is Ru complex is -1.5eV, a core particle is rutile, when a shell layer is ANATASU, as for CB of ANATASU (shell layer), CB of -0.2eV and rutile (core particle) is set to +0.1eV, and an electronic transition will happen gradually.

[0036]When it has such band gap difference, the band gap of a core particle (rutile), for example at 3 eV. Since ANATASU absorbs 0.2 eV of light by the side of visible light when the band gap of a shell particle (ANATASU) is 3.2 eV, sunlight is effectively absorbable more. As for the metallic oxide particle concerning this invention, it is desirable for 100-3100 nm of the mean particle diameter to be 100-2000 nm in the range of 100-600 nm still more preferably preferably. Although the spherical thing of the shape of a metallic oxide particle is preferred, it does not necessarily need to be spherical and can choose a cube, a rectangular parallelepiped, the particles of which needlelike shape, and these mixtures according to the purpose. In the case of the particles except spherical, particle diameter shall mean the upper limit of particles in this way.

[0037]As an ingredient which constitutes such a core particle and a shell layer, A rutile type titanium dioxide (band gap = 3.0 eV), an anatase type titanium dioxide (band gap = 3.2 eV), Crystalline titanium oxide, such as brookite type titanium oxide (band gap = 3.1 eV), Amorphous titanium oxide (band gap = not less than about 3.2 eV), a zinc oxide (band gap = 3.2 eV), The tin oxide (band gap = 3.8 eV), silicon carbide:SiC (band gap = 3.0 eV), Tungstic trioxide : WO<sub>3</sub> (band gap = 3.2 eV), Seleniding cadmium NIUMU : CdSe (band gap = 1.7 eV), Gallium phosphide : GaP (band gap = 2.25 eV), ferric oxide:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (band gap = 2.2 eV), Oxidation cadmium NIUMU (band gap = 2.1 eV), tantalum oxide, cerium oxide, zirconium oxide, antimonous oxide, indium oxide, a lanthanum trioxide, niobium oxide, etc. are mentioned. What serves as the above-mentioned band gap out of these is put together.

[0038]as a more desirable combination — shell:tin oxide .... core: — a zinc oxide or various titanium oxide shell: — various titanium oxide .... core: — silicon carbide shell: — An anatase type titanium dioxide .... core: — a rutile type titanium dioxide etc. are mentioned.

[0039]As for the mean particle diameter (Pc) of a core particle, it is preferably desirable that it is the range of 50-600 nm



50-3000 nm. Although it is preferred that it is spherical about the shape of this core particle, it does not necessarily need to be spherical and a cube, a rectangular parallelepiped, the particles of which needlelike shape, and these mixtures can be chosen according to the purpose. In the case of the particles except spherical, particle diameter shall mean the upper limit of particles in this way.

[0040]When the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle is less than 50 nm, The effect which made lower than the band gap of a core particle the band gap of the ingredient which particle diameter is too small and constitutes a shell layer, Namely, if the effect which becomes easy [ the electron transfer from a shell layer to a core particle ] is not fully revealed and the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle exceeds 3000 nm, The particle diameter of the metallic oxide particle obtained also becomes large, for this reason, a grain spacing becomes large, and the transmission quantity of light increases, namely, the capacity factor of light falls, and the effect of raising photoelectric conversion efficiency and catalytic activity may not fully be acquired.

[0041]When using the metallic oxide particle concerning this invention for the metal oxide semiconductor film for photoelectricity cells, the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle has a preferred thing in the range of 100-600 nm. At the metallic oxide particle concerning this invention, a shell layer comprises particles for shell formation. For this reason, the shell layer has the meso pore by the particle gap for shell formation. While the amount of adsorption of photosensitization material becomes large and fully being able to diffuse a reactant and output when it uses as semiconductor membrane for photoelectricity cells if it has such meso pore, Since an electron, ion, etc. by which it was generated can fully be diffused, electronic recombination does not happen and, for this reason, photocatalyst activity and photoelectric conversion efficiency can be raised.

[0042]For this reason, as for the particles for shell formation which constitute a shell layer, it is desirable for the mean particle diameter ( $P_s$ ) to be 2-50 nm in the range of 2-25 nm preferably. When the mean particle diameter ( $P_s$ ) of the particles for shell formation is less than 2 nm, It becomes what has a small pole diameter of the meso pore by the particle gap for shell formation of the shell layer formed, For this reason, since improvement in the diffusibility of a reactant or output is insufficient and the diffusibility of an electrolyte, ion, etc. does not improve, electronic recombination happens easily, and for this reason, neither photocatalyst activity nor photoelectric conversion efficiency may improve enough.

[0043]If the mean particle diameter ( $P_s$ ) of the particles for shell formation exceeds 50 nm, The electron transfer nature of what becomes large which the amount of adsorption of photosensitization material falls, or a capacity factor falls, and is generated by a shell layer by reduction (reduction in a touch area) of a point of contact with a core particle without diffusibility improving further may fall, and photoelectric conversion efficiency of the pole diameter of meso pore may not improve enough.

[0044]It is desirable like said 1st metallic oxide particle for the mean particle diameter ( $P_c$ ) of a core particle and the mean particle diameter ( $P_s$ ) of the particles for shell formation to have satisfied  $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$  and the relation which is  $0.005 \leq P_s/P_c \leq 0.2$  preferably. The 1st and 2nd above metallic oxide particles are 100-3100 nm in mean particle diameter in the range of 100-2000 nm preferably. When the mean particle diameter of a metallic oxide particle is less than 100 nm, particle diameter becomes smaller than one half of the target wavelength, dispersion of light becomes difficult to take place and transmissivity becomes high (formula of Mie scattering).

[0045]For example, when the wavelength of ultraviolet rays shall be 360 nm and particle diameter is 180 nm or less, the effect which dispersion of light does not take place, and raises the capacity factor of light like the metallic oxide particle of this invention since the transmissivity of light is high is not acquired. If mean particle diameter exceeds 3100 nm, since a particle gap becomes large, the transmission quantity of light increases, the containment effect of light becomes insufficient, and the effect of raising photoelectric conversion efficiency and photocatalyst activity may not be acquired enough.

[0046][Preparation of a metallic oxide particle] the manufacturing method of the 1st and 2nd metallic oxide particles concerning this invention, As a core particle which restriction in particular will not have if the particle layer which consists of particles for shell layer formation can be formed in the above mentioned surface of a core particle, and is used for this invention, if it has particle diameter, and the refractive index and/or band gap of said range, publicly known particles can be used conventionally. The same thing can be used with having specifically described above.

(i) The core particle and the particles for shell formation which constitute the preparation aforementioned metallic oxide particle of a core particle and the particles for shell formation can be conventionally manufactured by a publicly known method. After adding acid or alkali if needed to the gel or sol of a hydrous metallic oxide obtained by the sol gel process using the salt or organic metallic compound of the above-mentioned metal, it can manufacture by conventionally publicly known methods, such as heating and riping.

(ii) The preparation profitable \*\*\*\* core particle of a metallic oxide particle and the particles for shell formation are used,



After preparing the dispersion liquid of a core particle (isoelectric point A), and the dispersion liquid of shell formation particles (isoelectric point B), respectively, it can obtain by mixing, adjusting the pH of mixed dispersion liquid so that it may become among the isoelectric points A and B, and subsequently carrying out water heat treatment at 50-250 °C if needed.

[0047] If the pH of dispersion liquid mixed in this way is adjusted so that it may become during the isoelectric points A and B, A core particle and the particles for shell formation are mutually charged in an opposite electric charge, as a result, electric neutralization starts them among particles, the particles for shell formation laminate on the surface of a core particle, and the metallic oxide particle of this invention is obtained. It can obtain also by adding as a binder what solated the hydrolyzate of metal salt of the particles for shell formation, and the ingredient, or hydrolyzate to the dispersion liquid which mixed the dispersion liquid of a core particle, and the dispersion liquid of shell formation particles, and carrying out water heat treatment to them at 50-250 °C if needed.

[0048] Adding the solution or the alcohol solution of metal salt of the particles for shell formation, and the ingredient, or an organic metallic compound to the dispersion liquid of a core particle, or adding to them as an option. Acid or a base is added as a catalyst for hydrolysis of metal salt or an organic metallic compound, it hydrolyzes, and hydrolyzate is deposited on the core particle surface. Hydrolyzate to the deposited dispersion liquid of a core particle Subsequently, a base, for example, NaOH, After adding KOH, ammonia, and the 4th class amines and considering it as basicity, water heat treatment is carried out in 50-250 °C, and even if it makes it atomize by crystallizing a hydrolyzate layer (shell precursive layer), the metallic oxide particle of the invention in this application can be obtained.

[0049] Thus, as for the mean particle diameter of the metallic oxide particle obtained, it is preferred that it is in the range of 100-3100 nm.

[Photoelectricity cell] The substrate with which it comes to form the metal oxide semiconductor film (2) which the photoelectricity cell concerning this invention has an electrode layer (1) on the surface, and adsorbed photosensitization material on this electrode layer (1) surface, In the photoelectricity cell in which the substrate which has an electrode layer (3) on the surface arranges so that said electrode layer (1) and an electrode layer (3) may counter, and it provides an electrolyte layer between a metal oxide semiconductor film (2) and an electrode layer (3), The metal oxide semiconductor film (2) is characterized by at least one substrate and electrode layer having transparency, including said 1st or 2nd metallic oxide particle.

[0050] As such a photoelectricity cell, what is shown in drawing 2 is illustrated, for example. Drawing 2 is an outline sectional view showing one example of the photoelectricity cell concerning this invention.

The substrate 5 with which it comes to form the semiconductor membrane 2 which has the transparent electrode layer 1 on the surface, and adsorbed photosensitization material on this transparent electrode layer 1 surface, It is arranged so that said electrode layers 1 and 3 may counter in the substrate 6 which has the electrode layer 3 which has reduction catalyst ability on the surface, and the electrolyte 4 is further enclosed between the metal oxide semiconductor film 2 and the transparent electrode layer 3.

[0051] The substrate which is the transparence of organic polymer boards, such as a glass substrate and PET, etc. as the transparent substrate 5, and has insulation can be used. If it has the intensity which is equal to use as the substrate 6, there is no restriction in particular and conductive substrates other than insulating substrates, such as organic polymer boards, such as a glass substrate and PET, such as titanium metal, metallic aluminum, metallic copper, and metallic nickel, can be used.

[0052] As the transparent electrode layer 1 formed in the transparent substrate 5 surface, conventionally publicly known electrodes, such as indium oxide and antimony oxide in which tin oxide, Sn, and/or F by which tin oxide, Sb, F, or P was doped were doped, a zinc oxide, and \*\*\*\*\*, can be used. Such a transparent electrode layer 1 can be formed by conventionally publicly known methods, such as a thermal decomposition method and a CVD method.

[0053] As the electrode layer 3 formed in the substrate 6 surface, Are not restricted especially if it has reduction catalyst ability, and Platinum, Electrode materials, such as rhodium, a ruthenium metal, and a ruthenium oxidation thing, tin oxide, Publicly known electrodes, such as an electrode, carbon electrodes, etc. which plated or vapor-deposited said electrode material, can be conventionally used for the surface of conductive materials, such as indium oxide, antimony oxide, etc. in which tin oxide, Sn, and/or F by which Sb, F, or P was doped were doped.

[0054] Direct-coat, and plate or such an electrode layer 3 makes said electrode vapor-deposit on the substrate 6, After forming a conductive layer for a conductive material by conventionally publicly known methods, such as a thermal decomposition method and the CDV method, it can form on this conductive layer by conventionally publicly known methods, such as plating or vapor-depositing said electrode material. The substrate 6 may be transparent like the

transparent substrate 5, and the electrode layer 3 may be a transparent electrode like the transparent electrode layer 1. [0055]The higher one of the visible light transmittance of the transparent substrate 5 and the transparent electrode layer 1 is preferred, and it is specifically desirable that it is not less than 90% especially preferably not less than 50%. When visible light transmittance is less than 50%, photoelectric conversion efficiency may become low. As for the resistance of these transparent electrode layers 1 and the electrode layer 3, it is preferred that it is below 100 ohm/cm<sup>2</sup> respectively. When the resistance of an electrode layer becomes high exceeding 100-ohm/[cm]<sup>2</sup>, photoelectric conversion efficiency may become low.

[0056]The metal oxide semiconductor film 2 may be formed on the electrode layer 3 formed on the substrate 6. As for the thickness of this metal oxide semiconductor film 2, it is preferred that it is in the range of 0.1-50 micrometers. As for said metal oxide semiconductor film 2, it is preferred that the metallic oxide particle which is in the range whose mean particle diameter is 100-600 nm, and has the specific surface area of a shell layer in the range of 10-200-m<sup>2</sup>/g also in said 1st or 2nd metallic oxide particle is included.

[0057]When the mean particle diameter of a metallic oxide particle is less than 100 nm, the effect that particle diameter becomes smaller than one half of UV wavelength, dispersion of light falls, and the capacity factor of light improves is not acquired. When mean particle diameter exceeds 600 nm, the intensity of a metal oxide semiconductor film may become insufficient.

[0058]the case where specific surface area is less than 10-m<sup>2</sup>/g – the amount of adsorption of photosensitization material (for example, Ru complex) – it becomes there is less and sufficient photoelectric conversion efficiency may not be acquired. [ little ] Since it will become what has a small pole diameter of a shell layer and electrolytic being spread will become insufficient if specific surface area exceeds 200-m<sup>2</sup>/g, sufficient photoelectric conversion efficiency may not be acquired.

[0059]The specific surface area of a shell layer is computed by a following formula (A).

$$S_s = (S_p - S_c \cdot a) / (1 - a) \quad \dots (A)$$

(S<sub>s</sub> is the specific surface area of a shell layer among a formula, and S<sub>p</sub> is the specific surface area of a metallic oxide particle, and S<sub>c</sub> is the specific surface area of a core particle, and the effect that the mean particle diameter of the metallic oxide particle which shows the weight percentage (%) of the core particle in a metallic oxide particle becomes smaller than one half of the wavelength of the target light [ be / it / less than 100 nm / particle diameter ], dispersion of light falls, and the capacity factor of a of light improves is not acquired.

[0060]When mean particle diameter exceeds 600 nm, the intensity of a metal oxide semiconductor film may become insufficient. When the specific surface area of a shell layer is less than 10-m<sup>2</sup>/g, since the amount of adsorption of photosensitization material becomes low, sufficient photoelectric conversion efficiency may not be acquired. When the specific surface area of a shell layer exceeds 200-m<sup>2</sup>/g, in this case, micropore of a shell layer increases, since there is little meso pore, it becomes insufficient electrolytic spreading it, and sufficient photoelectric conversion efficiency may not be acquired.

[0061]As for said metal oxide semiconductor film 2, it is preferred that the binder component is included with said metallic oxide particle. The binder component which consists of the metallic oxide same as a binder component as the particles for shell formation is preferred. As such a metallic-oxide binder component, an oxidation titanium binder, an indium oxide binder, a tin-oxide binder, a lanthanum trioxide binder, a zirconium oxide binder, etc. are mentioned.

[0062]Such a binder component can be obtained by adding acid, alkali, hydrogen peroxide, etc. to metal salt of the particles for shell formation, and the ingredient, the hydrolyzate of an organic metallic compound, or hydrolyzate if needed, and heat-treating and solating if needed further. Among these, especially the decomposition product of peroxotitanic acid is used preferably. The decomposition product of peroxotitanic acid etc. which added hydrogen peroxide to titanium oxide, hydrous titanic acid gel, or sol which consists of the hydrous titanic acid gel or sol specifically obtained by the sol gel process etc., and dissolved hydrous titanic acid are mentioned.

[0063]Such a titanium oxide binder component forms a precise and uniform adsorption layer in a metallic-oxide (titanium oxide) particle surface. For this reason, the metal oxide semiconductor film obtained can improve adhesion with an electrode. If such a titanium oxide binder component is used, contact of metallic-oxide (titanium oxide) particles can turn into field contact from point contact, and it can become possible to raise electronic transition nature, and the amount of adsorption of photosensitization material can be increased.

[0064]As for the binder component in the metal oxide semiconductor film 2, and the ratio of a metallic oxide particle, it is desirable 0.05 to 0.50 and that it is in the range of 0.1-0.3 preferably at the weight ratio (a binder component/metallic oxide particle) of oxide conversion. As for the absorption of light of a light range, less than 0.05 are [ a weight ratio ] insufficient,

and the amount of adsorption of photosensitization material may not increase further. A porosity [ exceeding 0.50 ] weight ratio [ said ] when high metal oxide semiconductor film may not be obtained, and the amount of adsorption of photosensitization material may not be increased further.

[0065]As for the metal oxide semiconductor film 2, it is preferred that 0.05 - 0.8 ml/g and an average pore size have pore volume in the range which is 2-250 nm. When pore volume is smaller than 0.05 ml/g, the photosensitization material amount of adsorption becomes low, and exceeding 0.8 ml/g, in being high, the electronic transition nature in semiconductor membrane falls, and photoelectric conversion efficiency may be reduced. When an average pore size is less than 2 nm, the amount of adsorption of photosensitization material falls, exceeding 250 nm, when high, the electronic transition nature in semiconductor membrane may fall, and photoelectric conversion efficiency may fall.

[0066]Such a metal oxide semiconductor film 2 is producible using the coating liquid for metal oxide semiconductor film formation for photoelectricity cells as follows, for example. The coating liquid for metal oxide semiconductor film formation for photoelectricity cells used for this invention consists of said metallic oxide particle and carrier fluid. The precursor of a binder component can be included if needed.

[0067]When the shell of said metallic oxide particle is crystalline titanium oxide, peroxotitanic acid and shell as a precursor of a binder component consist of the metallic oxide particle and carrier fluid which are crystalline titanium oxide.

Peroxotitanic acid is prepared by adding hydrogen peroxide to the sol or gel of the solution of a titanium compound, or hydration titanium oxide, and heating.

[0068]The sol or gel of hydration titanium oxide adds acid or alkali to the solution of a titanium compound, hydrolyzes into it, and is obtained by accepting necessity and riping [ wash, heat and ]. Although there is no restriction in particular as a titanium compound used, titanium compounds, such as titanium alkoxides, such as titanium salt, such as halogenation titanium and titanyl sulfate, and tetraalkoxy titanium, and titanium hydride, can be used.

[0069]The precursor of the metallic-oxide binder component in the coating liquid for metal oxide semiconductor film formation for photoelectricity cells used for this invention, and the ratio of a metallic oxide particle, expressing the precursor of a metallic-oxide binder component with oxide  $MO_X$  (1) – a metallic oxide particle –  $MO_X$  (2) – a table – it is [ the bottom ] desirable 0.03 to 0.50 and that it is in the range of 0.1-0.3 preferably at the weight ratio at the time ( $MO_X$ (1) /  $MO_X$  (2)). A weight ratio may become insufficient [ less than 0.03 / the intensity or conductivity of a metal oxide semiconductor film ], and the amount of adsorption of photosensitization material may not increase further. Porosity [ exceeding 0.50 ] weight ratio when high semiconductor membrane may not be obtained, and electronic transition nature may not improve further.

[0070]As for such a precursor and a metallic oxide particle of a metallic-oxide binder component, it is desirable to be preferably contained by 2 to 20% of the weight of concentration one to 30% of the weight as ( $MO_X$ (1)+ $MO_X$  (2)) in the coating liquid for metal oxide semiconductor film formation for photoelectricity cells. If it can remove when the precursor and metallic oxide particle of a metallic-oxide binder component can be distributed and it dries as carrier fluid, there is no restriction in particular and it can be used, but [ especially ] alcohols are preferred.

[0071]The film formation auxiliary agent may be contained in the coating liquid for metal oxide semiconductor film formation for photoelectricity cells used for this invention if needed. As a film formation auxiliary agent, a polyethylene glycol, a polyvinyl pyrrolidone, hydroxypropylcellulose, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned. If such a film formation auxiliary agent is contained in coating liquid, the viscosity of coating liquid becomes high, the film which this dried to homogeneity is obtained, a metallic oxide particle is filled up further precisely, bulk density becomes high, and the high metal oxide semiconductor film of adhesion with an electrode can be obtained.

[0072]the photoelectricity cell used for this invention – public funds – such [ the manufacturing method of a group oxide semiconductor film ] a photoelectricity cell – public funds – the coating liquid for group oxide semiconductor film formation is applied on a substrate, and after drying, it is characterized by making it harden. As for coating liquid, it is preferred to be applied so that the thickness of the metal oxide semiconductor film formed eventually may serve as a range which is 0.1-50 micrometers. As a coating method of coating liquid, it can apply by conventionally publicly known methods, such as a dipping method, the spinner method, a spray method, the roll coater method, flexographic printing, and screen-stencil.

[0073]The drying temperature should just be the temperature which can remove carrier fluid. A coat may be made to irradiate with and harden ultraviolet rays in this invention if needed further. The precursor of a binder component can be disassembled and hardened by irradiating with ultraviolet rays. When the film forming assistant is contained in coating liquid, after coat hardening, it may heat-treat and a film forming assistant may be decomposed.

[0074]In this way, as for the thickness of the obtained metal oxide semiconductor film, it is preferred that it is in the range of 0.1-50 micrometers. In this invention, the metal oxide semiconductor film 2 is adsorbing photosensitization material. As photosensitization material, if the light of a light range and/or an infrared light field is absorbed and excited, there is no

restriction in particular, for example, organic coloring matter, a metal complex, etc. can be used.

[0075]As organic coloring matter, the conventionally publicly known organic coloring matter which has functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyalkyl group, hydroxyl, a sulfone group, and a carboxy alkyl group, can be used into a molecule. concrete – metal free phthalocyanine, cyanine dye, metalaw cyanine dye, triphenylmethane dye and uranine, eosine, a rose bengal, rhodamine B, and a jib – xanthene dyes, such as the ROM fluorescein, etc. are mentioned. It has the characteristic that these organic coloring matter has an early adsorption rate to a metal oxide semiconductor film.

[0076]The copper phthalocyanine indicated as a metal complex in JP,1-220380,A, the Patent Publication Heisei No. 504023 [ five to ] gazette, etc., Metal phthalocyanines, such as titanylphthalocyanine, chlorophyll, Hemin, ruthenium tris (2,2'-screw pyridyl 4,4'-dicarboxy RATO), A \*\*\*\*- (SCN<sup>-</sup>)-bis(2,2'-bipyridyl 4,4'-dicarboxylate)ruthenium, Ruthenium \*\*\*\*-\*\* Aqua bipyridyl complexes, such as ruthenium cis- -\*\*\*\*\* Irvis (2,2'-bipyridyl 4,4'-dicarboxy RATO), Complexes, such as rutheniums, such as porphyrins, such as zinc-tetra (4-carboxyphenyl) porphin, and an iron-hexacyanide complex, osmium, iron, and zinc, can be mentioned. These metal complexes are excellent in the effect and endurance of spectral sensitization.

[0077]The organic coloring matter or the metal complex as the above-mentioned photosensitization material may be used independently, may mix and use two or more sorts, organic coloring matter or a metal complex, and may use together organic coloring matter and a metal complex further. Restriction in particular does not have an adsorption method of such photosensitization material, it makes a metal oxide semiconductor film absorb the solution which dissolved photosensitization material in the solvent by methods, such as a dipping method, the spinner method, and a spray method, and the general method of drying subsequently can be used for it. Furthermore, said absorption process may be repeated if needed. Said substrate is made to contact, carrying out the heating rotary flow of the photosensitization material solution, and it is a metal oxide semiconductor film about photosensitization material. As a solvent in which the photosensitization material which can also be made to adsorb is dissolved, What is necessary is to dissolve photosensitization material and just to be specifically able to use water, alcohols, toluene, dimethylformamide, chloroform, ethyl Cellosolve, N-methyl pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc.

[0078]As for the quantity of the photosensitization material made to stick to a metal oxide semiconductor film, it is preferred that it is more than 50microper specific surface area <sup>2</sup> of 1 cm of metal oxide semiconductor film g. When the quantity of photosensitization material is less than 50microg, photoelectric conversion efficiency may become insufficient. As an electrolyte, a mixture with at least one sort of compounds which form a redox system with an activity salt electrochemically is used.

[0079]As an activity salt, quarternary ammonium salt, such as tetrapropylammonium iodide, is mentioned electrochemically. As a compound which forms a redox system, quinone, hydroquinone, iodine (I<sup>-</sup>/I<sup>-3</sup>), a potassium iodide, bromine (Br<sup>-</sup>/Br<sup>-3</sup>), potassium bromide, etc. are mentioned. These can also be mixed and used depending on the case.

[0080]Although the amount of such electrolyte used changes also with an electrolytic kind and kinds of solvent mentioned later, it is preferred that it is in the range of 0.1-5 mol/l. in general. A publicly known solvent can be conventionally used for an electrolyte layer. Specifically Carbonate, such as water, alcohols, oligo ether, and propione carbonate. Phosphoric ester, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, N-methyl pyrrolidone, N-vinyl pyrrolidone, the sulfur compound of the sulfolane 66, ethylene carbonate, acetonitrile, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned.

[0081][Photocatalyst] The 1st and 2nd above mentioned metallic oxide particles are used for the photocatalyst concerning this invention. a photocatalyst – said metallic oxide particle carried out – it remains as it is – the \*\* \*\*\*\* – things are also made, other active ingredients can be supported doped to a metallic oxide particle, or these metallic oxide particles can also be mixed and used. Furthermore, the binder component may be included if needed.

[0082]There is no restriction in particular as a using form of such a photocatalyst, for example, solvents, such as water, can be distributed as it is and the above-mentioned metallic oxide particle can be used, It mixes with a binder component and is considered as the coating liquid for photocatalyst layer formation, and it can apply and dry, and the catalyst bed of desired thickness can also be formed and used for substrates, such as glass, PET, metal, and ceramics. The metallic component which has oxidation reduction performances, such as Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Au, Fe, etc. besides [ which is used for antibacterial properties, such as Ag, Cu and Zn and the mildewproofing purpose ] a metallic component, as an active ingredient besides the above is mentioned. Being able to adopt a publicly known method conventionally, for example, making it hydrolyze into the dispersion liquid of metal particles in adding the solution of the soluble salts of a metallic component \*\*\*\* if needed, and making it deposit can depend support of these metallic components, and the doping method, and they can be prepared.

[0083]as the metallic oxide particle used as a photocatalyst — shell:tin oxide .... core: — a zinc oxide or various titanium oxide shell: — various titanium oxide .... core: — silicon carbide shell: — An anatase type titanium dioxide .... core: — particles, such as a rutile type titanium dioxide, are preferred. As described above, other active ingredients may be supported or doped by the shell layer.

[0084]As coating liquid for photocatalyst layer formation, the same thing as said coating liquid for metal oxide semiconductor film formation can be used. On inorganic metal salt, an organic metallic compound, and a concrete target, as said binder, tetrachlorosilane, Titanium tetrachloride, a zirconium chloride, zinc chloride, tin chloride, a tetraethoxysilane, tetraisopropoxy titanium, a tetra isopropoxy zirconium, tetra isopropoxy zinc, tetra isopropoxy indium, tetra isopropoxy tin, etc. — other — the partial hydrolysate of these and a hydrolyzed-condensation-polymerization thing can be used.

[0085]The metallic oxide particle used for the photocatalyst of this invention is the 1st or 2nd metallic oxide particle concerning above mentioned this invention. Namely, they are a core particle and a metallic oxide particle which consists of shell formed in the core particle surface, It is in the range whose mean particle diameter is 100-3100 nm, and is in the range whose mean particle diameter (Pc) of a core particle is 50-3000 nm, Shell is the particles which are the particle layers which consist of particles for shell formation in the range whose mean particle diameter (Ps) is 2-50 nm, (1) It is a metallic oxide particle higher the refractive index of the ingredient which constitutes the particles for shell formation than the refractive index of the ingredient which constitutes a core or higher than the band gap of the ingredient from which the band gap of the ingredient which constitutes the particles for (2) shell formation constitutes a core particle.

[0086]Like the 1st metallic oxide particle, when the refractive index of a core particle is higher than the refractive index of a shell layer, the light which entered in the metallic oxide particle is used effective in activation of a catalyst by that which carries out multiple scattering within particles (refer to drawing 1). When the band gap of the ingredient which constitutes the particles for shell formation like the 2nd metallic oxide particle is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle, Since an absorption wavelength field can absorb now to a long wavelength region, the capacity factor of sunlight (visible light) can be raised, for example, and photocatalyst activity can be improved.

[0087]In the independent particles of an ingredient with an only high band gap, since multiple scattering between the particles in particles does not happen as described above, the capacity factor of light cannot be raised or electronic transition nature cannot be improved, neither photoelectric conversion efficiency nor catalytic activity can be improved. As catalytic reaction for which the photocatalyst of this invention is used, disassembly of reduction of nitrogen oxides, reduction immobilization of carbon dioxide, the quality of organicity in contaminated waste water, environmental hormone, etc., isomerization of an olefin, the photolysis of water, antifouling, mildewproofing, antibacterial properties, a deodorization reaction, etc. are mentioned.

[0088]The metallic oxide particle of this invention is carrying out composition which was mentioned above, and its specific surface area of a shell layer is as high as 10-200-m<sup>2</sup>/g, Since it is accompanied by multiple scattering in a shell layer, and multiple scattering between metallic oxide particles (between core particles) while being able to make a sensor molecule stick to a shell layer so much, even if it is a weak light, it can use conveniently as a sensor of a photosensor.

[0089]Since the band gap of the ingredient which constitutes the particles for shell formation is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core particle, the electronic transition from the sensor molecule of a shell layer to a core part happens easily, and for this reason, sensing accuracy can be raised. The metallic oxide particle of this invention is useful also as negative pole materials for cells, such as a rechargeable lithium-ion battery, further again. If the metallic oxide particle of this invention constitutes a rechargeable battery, using metal lithium as the anode, using the metallic oxide particle which is easily charged since the dielectric constant is high, for example, starts this invention highly [ the dielectric constant of a core particle ] as a negative pole material, it can electrify a core particle in negative more. In order to maintain this electric balance, Li<sup>+</sup> becomes easy to stick to a shell layer, and, as a result, it is thought that the accumulation-of-electricity efficiency of a rechargeable lithium-ion battery can be raised.

[0090]

[Effect of the Invention]According to this invention, the metallic oxide particle consists of shell which consists of a core particle and particles for shell formation formed in the core particle surface, The shell layer has meso pore highly and specific surface area A catalyst component and photosensitization material, Since diffusion of a reactant and output is easy or an electronic transition becomes easy while being able to support or adsorb mostly a sensor molecule and the cation for batteries (Li<sup>+</sup> ion), a photocatalyst and a photoelectricity cell excellent in catalytic activity or photoelectric conversion efficiency can be obtained.

[0091]Since the refractive index of the ingredient which constitutes a core particle is higher than the refractive index of the ingredient which constitutes shell, In order that incident light may carry out multiple scattering by a shell layer, the capacity

factor of light improves, and further, In order for the electronic transition from a shell layer to a core part to happen easily since the band gap of the ingredient which constitutes shell is higher than the band gap of the ingredient which constitutes a core, and to also absorb the light by the side of visible light more, It is useful also as a sensor of a photoelectricity cell, the negative pole material for rechargeable batteries besides a photocatalyst, and a photosensor, etc.

[0092]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention, this invention is not limited to these by the example.

[0093]

[Example 1] The titanium tetrachloride aqueous solution 160g whose concentration as preparation TiO<sub>2</sub> of a core particle is 28 % of the weight was diluted with the pure water 2000g. The ammonia solution 230g of 15 % of the weight of concentration was added to this, it hydrolyzed into it, and titania hydrogel was prepared. After washing this gel, pure water was distributed and 1500 g of titania hydrogel slurries whose concentration as TiO<sub>2</sub> is 2 % of the weight were obtained.

[0094] The tetramethylammonium hydride solution 54g of 25 % of the weight of concentration was added to 1500 g of this titania hydrogel slurry, subsequently, among autoclave, 20 time processings were performed at 200 \*\*, and the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-1) were prepared. The mean particle diameter of the obtained particles was 300 nm. The dry particles were rutile type titanium dioxides by the X diffraction. The mean particle diameter and the refractive index of a core particle are shown in Table 1.

[0095] Measurement of the refractive index of a core particle was performed as follows. The particles which trickled 2-3 drops on the glass substrate, and dried to this the standard solution whose refractive index is known at 120 \*\* were mixed, and the refractive index of the standard solution when mixed liquor (it is the paste state in many cases) becomes transparent was made into the refractive index of a core particle.

The titanium hydride powder of 5 g of preparation of the particles for shell formation was suspended to the pure water 1L, and it added to this in 30 minutes, subsequently to 80 \*\*, the hydrogen peroxide solution 400g of 5 % of the weight of concentration was heated to it, it dissolved in it, and the solution of peroxotitanic acid was prepared. Concentrated ammonia water was added to this, pH was adjusted to nine, subsequently, among autoclave, 5 time processings were performed at 250 \*\*, and the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-2) were prepared.

[0096] The dispersion liquid which mixed the dispersion liquid 670g of the preparation titania colloidal particle (A-1) of a metallic oxide particle and the dispersion liquid 1400g of the titania colloidal particle (A-2), and were mixed using aqua-fortis solution were adjusted the pH to 5. Subsequently, after heat-treating at 80 \*\* for 5 hours, the metallic oxide particle (A) which dries after separation and washing and has core shell structure was prepared.

[0097] Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in Table 1. The refractive index of the shell layer was measured as follows. After applying the dispersion liquid of the particles for shell formation by the spinner method on the silicon wafer which kept the surface at 50 \*\* and heat-treating them at 160 \*\* subsequently for 30 minutes, the refractive index was measured by the ellipsometer and this was shown in the table as a refractive index of a shell layer.

[0098] The formation metallic oxide particle (A) of a metal oxide semiconductor film is condensed to 10% of concentration, Said peroxotitanic acid solution is mixed so that the weight ratio (peroxotitanic acid/metallic oxide particle) of the oxide conversion of a peroxotitanic acid solution and a metallic oxide particle may be set to 0.1, Hydroxypropylcellulose was added as a film formation auxiliary agent, and the coating liquid for semiconductor membrane formation was prepared so that it might become 30% of the weight of the weight of all the oxides in this mixed liquor.

[0099] Subsequently, the tin oxide which carried out the fluoride dope applied and air-dried said coating liquid on the clear glass board formed as an electrode layer, irradiated with the ultraviolet rays of 6000 mJ/cm<sup>2</sup> using the low-pressure mercury lamp succeedingly, peroxoic acid was made to decompose, and the coat was stiffened. The coat was heated for 30 minutes at 300 \*\*, decomposition and annealing of hydroxypropylcellulose were performed, and the metal oxide semiconductor film (AS) was formed.

[0100] The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (AS) which were acquired are shown in Table 1.

The ethanol solution of adsorption of photosensitization material, next the  $3 \times 10^{-4}$  mol/liter concentration of the ruthenium complex expressed with \*\*\*\*- (SCN<sup>-</sup>)-bis(2,2'-bipyridyl 4,4'-dicarboxylate)ruthenium (II) as photosensitization material was prepared. This photosensitization material solution was applied to up to a metal oxide semiconductor film (AS) using rpm100 spinner, and it dried. This spreading and drying process were performed 5 times. The amount of adsorption of the photosensitization material of the obtained metal oxide semiconductor film is shown in Table 1.

[0101] Tetrapropylammonium iodide to the solvent mixed so that the volume ratio (acetonitrile: ethylene carbonate) of creation acetonitrile and ethylene carbonate of a photoelectricity cell might be set to 1:4 0.46 mol/l. Iodine was mixed so that it might become in l. and 0.06 mol /, and the electrolytic solution was prepared.



[0102]Use as one electrode the electrode prepared above, and the tin oxide which carried out the fluoride dope as an electrode of another side is formed as an electrode, The clear glass board which supported platinum on it has been arranged face to face, the seal of the side was carried out by resin, the above-mentioned electrolytic solution was enclosed with inter-electrode, inter-electrode was further connected with the lead, and the photoelectricity cell (A) was created. It irradiated with the photoelectricity cell (A) by the solar simulator according to 90 degrees (a cell face and 90 degrees) of incidence angles of the light of the intensity of  $100 \text{ W/m}^2$ , and it measured Voc (voltage of an open circuit condition), Jsc (density of the current which flows when a circuit is short-circuited), FF (curvilinear factor), and eta (conversion efficiency). A result is shown in a table.

[0103]After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (AC) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at  $450^\circ\text{C}$ .

The container made from an activity evaluation quartz cell (for optical measurement:  $10 \times 10 \times 45 \text{ mm}$ ) was filled up with the methylene blue solution with a concentration of 10 ppm, the photocatalyst (AC) was immersed in this, it irradiated with Xe lamp (2 kW, the spectrum wavelength range of 209-706 nm), and the absorbance in the wavelength of 460 nm after 5 hours was measured.

[0104]The absorbance of the solution before Xe lamp radiation was set to 1. It is shown that a reaction progresses and methylene blue is decreasing, so that an absorbance is low. A result is shown in Table 1.

[0105]

[Example 2] As a core particle core particle, the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-1) were used.

The titanium hydride powder of 5 g of preparation of the particles for shell formation was suspended to the pure water 1L, and it added to this in 30 minutes, subsequently to  $80^\circ\text{C}$ , the hydrogen peroxide solution 400g of 5 % of the weight of concentration was heated to it, it dissolved in it, and the solution of peroxotitanic acid was prepared. Tetra MECHIRUMMONIUMU hydride solution was added to this, pH was adjusted to nine, subsequently, among autoclave, 5 time processings were performed at  $250^\circ\text{C}$ , and the dispersion liquid of the titania colloidal particle (B-2) were prepared.

[0106]The dispersion liquid which mixed the dispersion liquid 670g of the preparation titania colloidal particle (A-1) of a metallic oxide particle and the dispersion liquid 1400g of the titania colloidal particle (B-2), and were mixed using aqua-fortis solution were adjusted the pH to 5. Subsequently, after heat-treating at  $80^\circ\text{C}$  for 5 hours, the metallic oxide particle (B) which dries after separation and washing and has core shell structure was prepared.

[0107]Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in Table 1.

The metal oxide semiconductor film (BS) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except formation metallic oxide particle (B) of a metal oxide semiconductor film Having used. The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (BS) which were acquired are shown in Table 1.

[0108]Except having used the creation metal oxide semiconductor film (BS) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (B) was created. Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (B). A result is shown in a table.

[0109]After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (BC) as well as a metal oxide semiconductor film (BS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at  $450^\circ\text{C}$ .

About the activity evaluation photocatalyst (BC), the absorbance was measured like Example 1.

[0110]A result is shown in Table 1.

[0111]

[Example 3] The titanium tetrachloride aqueous solution 160g whose concentration as preparation  $\text{TiO}_2$  of a core particle is 28 % of the weight was diluted with the pure water 2000g. The ammonia solution 230g of 15 % of the weight of concentration was added to this, it hydrolyzed into it, and titania hydrogel was prepared. After washing this gel, pure water was distributed and 1500 g of titania hydrogel slurries whose concentration as  $\text{TiO}_2$  is 2 % of the weight were obtained.

[0112]The tetramethylammonium hydride solution 54g of 25 % of the weight of concentration was added to 1500 g of this titania hydrogel slurry, subsequently, among autoclave, 20 time processings were performed at  $230^\circ\text{C}$ , and the dispersion liquid of the titania colloidal particle (C-1) were prepared. The mean particle diameter of the obtained particles was 80 nm. The dry particles were rutile type titanium dioxides by the X diffraction.

[0113]As particles for preparation shell formation of the particles for shell formation, the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-2) of Example 1 were used.



The dispersion liquid which mixed the dispersion liquid 670g of the preparation titania colloidal particle (C-1) of a metallic oxide particle and the dispersion liquid 1400g of the titania colloidal particle (A-2), and were mixed using aqua-fortis solution were adjusted the pH to 5. Subsequently, after heat-treating at 80 °C for 5 hours, the metallic oxide particle (C) which dries after separation and washing and has core shell structure was prepared. Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in a table.

[0114]The metal oxide semiconductor film (CS) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except formation metallic oxide particle (C) of a metal oxide semiconductor film Having used. The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (CS) which were acquired are shown in Table 1.

[0115]Except having used the creation metal oxide semiconductor film (CS) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (C) was created. Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (C). A result is shown in a table.

[0116]After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (CC) as well as a metal oxide semiconductor film (CS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at 450 °C.

The back absorbance made to react like Example 1 about an activity evaluation photocatalyst (CC) was measured. A result is shown in a table.

[0117]

[Example 4] As a core particle core particle, the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-1) prepared in Example 1 were used.

Dissolved zinc chloride of 200 g of preparation of the particles for shell formation in the pure water 10L, and added sodium carbonate solution, precipitate of zinc hydroxide was made to generate, and filtration washing of this was carried out. Subsequently, the diluted ammonia water 15000g was made to distribute the washed zinc hydroxide, among autoclave, 5 time processings were performed at 250 °C, and the dispersion liquid of the zinc oxide colloidal particle (D-2) were prepared.

[0118]The dispersion liquid which mixed the dispersion liquid 670g of the preparation titania colloidal particle (A-1) of a metallic oxide particle and the dispersion liquid 1400g of the zinc oxide colloidal particle (D-2), and were mixed using aqua-fortis solution were adjusted the pH to 4. Subsequently, after heat-treating at 80 °C for 5 hours, the metallic oxide particle (D) which dries after separation and washing and has core shell structure was prepared. Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in a table.

[0119]The metal oxide semiconductor film (DS) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except formation metallic oxide particle (D) of a metal oxide semiconductor film Having used. The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (DS) which were acquired are shown in Table 1.

[0120]Except having used the creation metal oxide semiconductor film (DS) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (D) was created. Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (D). A result is shown in a table.

[0121]After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (DC) as well as a metal oxide semiconductor film (DS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at 450 °C.

About the activity evaluation photocatalyst (DC), the absorbance was measured like Example 1.

[0122]A result is shown in Table 1.

[0123]

[Example 5] As a core particle core particle, the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-1) were used.

The titanium hydride powder of 5 g of preparation of the particles for shell formation was suspended to the pure water 1L, and it added to this in 30 minutes, subsequently to 80 °C, the hydrogen peroxide solution 400g of 5 % of the weight of concentration was heated to it, it dissolved in it, and the solution of peroxotitanic acid was prepared. Concentrated ammonia water was added to this, pH was adjusted to nine, subsequently, among autoclave, 5 time processings were performed at 250 °C, and the dispersion liquid of the tin-oxide colloidal particle (E-2) were prepared.

[0124]Dissolved 100 g of potassium stannate 3 monohydrates in the pure water 10L, and added nitric acid to this, precipitate of tin hydroxide was made to generate, and filtration washing of this was carried out. Subsequently, the pure

water 5000g was made to distribute the washed tin hydroxide, the ammonium tetra hydride solution of 10 % of the weight of concentration was added to this, pH was adjusted to 11, among autoclave, 10 time processings were performed at 200 \*\*, and the dispersion liquid of the tin-oxide colloidal particle (E-2) were prepared.

[0125]The dispersion liquid which mixed the dispersion liquid 670g of the preparation titania colloidal particle (A-1) of a metallic oxide particle and the dispersion liquid 1400g of the tin-oxide colloidal particle (E-2), and were mixed using aqua-fortis solution were adjusted the pH to 4. Subsequently, after heat-treating at 80 \*\* for 5 hours, the metallic oxide particle (E) which dries after separation and washing and has core shell structure was prepared. Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in Table 1.

[0126]The metal oxide semiconductor film (ES) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except formation metallic oxide particle (E) of a metal oxide semiconductor film Having used. The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (ES) which were acquired are shown in Table 1.

[0127]Except having used the creation metal oxide semiconductor film (ES) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (E) was created. Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (E). A result is shown in Table 1.

[0128]After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (EC) as well as a metal oxide semiconductor film (ES) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at 450 \*\*.

About the activity evaluation photocatalyst (EC), the absorbance was measured like Example 1.

[0129]A result is shown in Table 1.

[0130]

[Example 6] The preparation zinc oxides 200g of the core particle were suspended to the pure water 1L, the acetic acid 20g was added to this, it ground by the sand mill for 2 hours, the coarse particle was removed, and the dispersion liquid of the zinc oxide colloidal particle (F-1) of 10 % of the weight of concentration were prepared.

[0131]The mean particle diameter of the obtained particles was 300 nm.

As particles for preparation shell formation of the particles for shell formation, the dispersion liquid of the titania colloidal particle (A-2) of Example 1 were used.

The dispersion liquid which mixed the dispersion liquid 67g of the preparation zinc oxide colloidal particle (F-1) of a metallic oxide particle and the dispersion liquid 1400g of the titania colloidal particle (A-2), and were mixed using aqua-fortis solution were adjusted the pH to 5. Subsequently, after heat-treating at 80 \*\* for 5 hours, the metallic oxide particle (F) which dries after separation and washing and has core shell structure was prepared. Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in a table.

[0132]The metal oxide semiconductor film (FS) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except formation metallic oxide particle (F) of a metal oxide semiconductor film Having used. The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (FS) which were acquired are shown in Table 1.

[0133]Except having used the creation metal oxide semiconductor film (FS) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (F) was created. Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (F). A result is shown in Table 1.

[0134]After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (FC) as well as a metal oxide semiconductor film (FS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at 450 \*\*.

The back absorbance made to react like Example 1 about an activity evaluation photocatalyst (FC) was measured.

[0135]A result is shown in Table 1.

[0136]

[Comparative example 1] The solution which dilutes the titanium tetrachloride of 18.3 g of preparation of a titanium oxide particle with pure water, and is contained 1.0% of the weight by TiO<sub>2</sub> conversion was obtained. Agitating this, the ammonia solution of 15 % of the weight of concentration was added, and the white slurry of pH 9.5 was obtained. Filtration washing of this slurry was carried out, and the cake of 10.2% of the weight of hydration titanium oxide gel was obtained by TiO<sub>2</sub> conversion. The hydrogen peroxide 400g of 5 % of the weight of concentration was mixed with this cake, and subsequently to 80 \*\* it heated, and dissolved, and the solution of peroxotitanic acid was prepared. Concentrated

ammonia water was added to this and it prepared to pH 10, and it put into autoclave, and it carried out at 250 °C for 8 hours, water heat treatment was performed under maximum vapor tension, and the titania colloidal particle (G) was prepared.

[0137]The mean particle diameter of the obtained particles was 40 nm. The dry particles were anatase type titanium dioxides by the X diffraction.

The metal oxide semiconductor film (GS) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except formation titania colloidal particle (G) of a metal oxide semiconductor film Having used.

[0138]The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (GS) which were acquired are shown in Table 1.

Except having used the creation metal oxide semiconductor film (GS) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (G) was created.

[0139]Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (G). A result is shown in Table 1.

After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (GC) as well as a metal oxide semiconductor film (GS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at 450 °C.

[0140]The back absorbance made to react like Example 1 about an activity evaluation photocatalyst (GC) was measured. A result is shown in Table 1.

[0141]

[Comparative example 2] as core particle core particle dispersion liquid – silica – sol (Catalyst Chemical Industry: – Katha Lloyd SI-30P.) Using the hydrosol of the mean particle diameter of 30 nm, and 30 % of the weight of concentration, ethyl Cellosolve was put into this sol, solvent substitution was carried out in the rotating evaporator, and the ethyl Cellosolve dispersion liquid of the silica core particle were obtained.

[0142]Next, ethyl Cellosolve was added to these silica core particle dispersion liquid, and the core particle dispersion liquid of 5 % of the weight of concentration were prepared.

The acetylacetonate alkoxide titanium obtained by making 3.5 g of isopropoxy titanate react to 1.2 g of acetylacetones separately to the preparation core particle dispersion liquid 100g of the metallic oxide particle is added, It processed at the temperature of 80 °C and the core particle was covered with the hydrolyzate (titanium hydroxide) of titanium, it added to this and the hydrogen peroxide solution 10g of 36 % of the weight of concentration was further heat-treated to it.

[0143]The solution of peroxotitanic acid prepared separately was added, the 4th [ further ] class ammonium hydroxide was added, and it prepared to pH 12, and subsequently to this, 200 °C-12 time processing was carried out with autoclave, and the metallic oxide particle (H) was prepared to it. Descriptions, such as an obtained metallic oxide particle, are shown in Table 1.

The metal oxide semiconductor film (HS) as well as a metal oxide semiconductor film (AS) was formed except having used the formation metallic oxide particle (H) of the metal oxide semiconductor film.

[0144]The pore volume and the average pore size for which it asked by the thickness and the nitrogen absorption method of the metal oxide semiconductor film (HS) which were acquired are shown in Table 1.

Except having used the creation metal oxide semiconductor film (HS) of the photoelectricity cell, adsorption of photosensitization material, enclosure of the electrolytic solution, etc. were carried out like Example 1, and the photoelectricity cell (H) was created.

[0145]Voc, Jsc, FF, and eta were measured about the photoelectricity cell (H). A result is shown in Table 1.

After stiffening a coat using the clear glass board with which the preparation electrode layer of a photocatalyst is not formed, the photocatalyst (HC) as well as a metal oxide semiconductor film (HS) was prepared except having heated the coat for 30 minutes at 450 °C.

[0146]The back absorbance made to react like Example 1 about an activity evaluation photocatalyst (HC) was measured. A result is shown in Table 1.

[0147]

[Table 1]

表1

	金属酸化物粒子																
	コア粒子						シェル層									調製時のpH	平均粒径nm
							シェル層形成用粒子			層厚nm	比表面積m <sup>2</sup> /g	細孔径nm	屈折率	BG eV			
	粒子	成分	平均粒径nm	屈折率	BG eV	等電点	成分	粒子径(nm)	等電点								
実施例1	A	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	10	6.5	100	150	6	1.7	3.2	5	500	
実施例2	B	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	30	6.5	100	50	10	1.5	3.2	5	500	
実施例3	C	TiO <sub>2</sub> ルチル	80	2.7	3.0	3.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	10	6.5	100	150	6	1.7	3.2	5	280	
実施例4	D	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	ZnO	30	9.0	100	50	10	1.5	3.2	4	500	
実施例5	E	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	SnO <sub>2</sub>	10	6.5	100	150	6	1.7	3.8	4	500	
実施例6	F	ZnO	300	2.1	3.2	9.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	10	6.5	100	150	6	1.7	3.2	5	500	
比較例1	G	TiO <sub>2</sub> アナターズ	40	2.5	3.2	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40	
比較例2	H	SiO <sub>2</sub>	30	1.45			TiO <sub>2</sub> アナターズ		6.5	5	50	2	1.9	3.2	12	40	

[0148]

[Table 2]

表1 (続き)

	光電気セル半導体膜				光電気セル性能				光触媒性能
	膜厚	細孔容積	平均 細孔径	光増感材 吸着量	V <sub>oc</sub>	J <sub>sc</sub>	FF	η	吸光度
	μm	ml/g	nm	μg/cm <sup>2</sup>	V	mA/cm <sup>2</sup>		%	
実施例1	15	0.6	200	360	0.71	1.60	0.75	8.5	0.20
実施例2	15	0.7	200	200	0.70	1.53	0.72	7.7	0.15
実施例3	15	0.6	50	420	0.70	1.49	0.72	7.5	0.25
実施例4	15	0.7	200	150	0.65	1.32	0.70	6.0	0.30
実施例5	15	0.6	200	290	0.68	1.41	0.68	6.5	0.27
実施例6	15	0.6	300	320	0.72	1.52	0.70	7.7	0.15
比較例1	12	0.6	18	200	0.71	1.47	0.72	7.5	0.40
比較例2	15	0.4	20	180	0.70	0.45	0.65	2.0	0.80

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110261

(P2002-110261A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 4 G 0 4 7
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 6 9
			A 5 F 0 5 1
C 0 1 G 23/053		C 0 1 G 23/053	5 H 0 3 2
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 16 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-302389 (P2000-302389)	(71) 出願人	000190024 触媒化成工業株式会社 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地
(22) 出願日	平成12年10月2日 (2000. 10. 2)	(72) 発明者	小 柳 嗣 雄 福岡県北九州市若松区北浜町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(72) 発明者	小 松 通 郎 福岡県北九州市若松区北浜町13番2号 触 媒化成工業株式会社若松工場内
		(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 新規な金属酸化物粒子およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 入射した光が容易に粒子外に出ることがなく、効率よく利用できるとともに、光触媒活性や光電変換効率等を向上させることができる新規な金属酸化物粒子を提供する。

【解決手段】 コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、金属酸化物粒子の平均粒子径が100～3100nmの範囲にあり、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高く、コア粒子の平均粒子径(Pc)が50～3000nmの範囲にあり、シェル層が、平均粒子径(Ps)が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、PcとPsとが、 $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$  である関係を満足することを特徴とする金属酸化物粒子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、金属酸化物粒子の平均粒子径が100～3100nmの範囲にあり、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高く、コア粒子の平均粒子径(Pc)が50～3000nmの範囲にあり、

シェル層が、平均粒子径(Ps)が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、PcとPsとが、 $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ である関係を満足することを特徴とする金属酸化物粒子。

【請求項2】コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェルからなる金属酸化物粒子であって平均粒子径が100～3100nmの範囲にあり、シェル層を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高く、

コア粒子の平均粒子径(Pc)が50～3000nmの範囲にあり、シェル層が、平均粒子径(Ps)が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、PcとPsとが、 $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ である関係を満足することを特徴とする金属酸化物粒子。

【請求項3】前記シェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いことを特徴とする請求項1に記載の金属酸化物粒子。

【請求項4】表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板と、表面に電極層(3)を有する基板とが、前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置してなり、金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、金属酸化物半導体膜(2)が、請求項1～3のいずれかに記載の金属酸化物粒子を含み、かつ少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特徴とする光電気セル。

【請求項5】金属酸化物粒子の平均粒子径が100～600nmの範囲にあり、かつ、下記式(A)によって算出されるシェル層の比表面積が10～200m<sup>2</sup>/gの範囲にあることを特徴とする請求項4に記載の光電気セル。

$$S_s = (S_p - S_c \cdot a) / (1 - a)$$

(式中、S<sub>s</sub>はシェル層の比表面積であり、S<sub>p</sub>は金属酸化物粒子の比表面積であり、S<sub>c</sub>はコア粒子の比表面積であり、aは金属酸化物粒子中のコア粒子の重量割合(%)を示す)

【請求項6】請求項1～3のいずれかに記載の金属酸化物粒子を用いた光触媒。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、光電気セル用金属酸化物半導体膜に好適に使用されるコア-シェル構造を有する金属酸化物粒子に関する。さらに詳しくは、光電気セル用金属酸化物半導体膜の形成用に使用したときに光触媒活性および光電変換効率などを向上することができる新規な金属酸化物微粒子、および該金属酸化物微粒子を用いた光電気セルおよび光触媒に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】高バンドギャップを有する金属酸化物半導体材料は、光電変換材料、光触媒材料等の他光センサーや蓄電材料(バッテリー)等に用いられている。このうち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。このような光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動し、対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極に戻る。このエネルギー変換は連続であるため、たとえば、太陽電池などに利用されている。

【0003】一般的な太陽電池は、先ず透明性導電膜を形成したガラス板などの支持体上に光電変換材料用半導体の膜を形成して電極とし、次に、対電極として別の透明性導電膜を形成したガラス板などの支持体を備え、これらの電極間に電解質を封入して構成されている。光電変換材料用半導体に吸着した光増感材に太陽光を照射すると、光増感材は可視領域の光を吸収して励起する。この励起によって発生する電子は半導体に移動し、次いで、透明導電性ガラス電極に移動し、2つの電極を接続する導線を通して対電極に移動し、対電極に移動した電子は電解質中の酸化還元系を還元する。一方、半導体に電子を移動させた光増感材は、酸化体の状態になっているが、この酸化体は電解質中の酸化還元系によって還元され、元の状態に戻る。このようにして電子が連続的に流れ、光電変換材料は太陽電池として機能する。

【0004】この光電変換材料としては、半導体表面に可視光領域に吸収を持つ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。たとえば、特開平1-220380号公報には、金属酸化物半導体の表面に、ルテニウム錯体などの遷移金属錯体からなる分光増感色素層を有する太陽電池が記載されている。また、特表平5-504023号公報には、金属イオンでドーブした酸化チタン半導体層の表面に、ルテニウム錯体などの遷移金属錯体からなる分光増感色素層を有する太陽電池が記載されている。

【0005】上記のような太陽電池では、光を吸収して励起したルテニウム錯体などの分光増感色素層から酸化チタン半導体層へ電子の移動が迅速に行われることが光変換効率向上に重要であり、迅速に電子移動が行われないと再度ルテニウム錯体と電子の再結合が起こり光変換

効率が低下する問題がある。このため、酸化チタン半導体膜表面への分光増感色素の吸着量を増大させたり、酸化チタン半導体膜内の電子の移動性を向上させたりすることが検討されている。

【0006】たとえば、酸化チタン半導体膜を形成する際、チタニアゾルを電極基板上に塗布し、乾燥し、ついで焼成する工程を繰り返して行き多孔質の厚膜を形成し、半導体膜を多孔質化することによって表面に担持するRu錯体の量を増加させることが提案されている。また、400℃以上の温度でチタニア微粒子間の焼成を行い、導電性を向上させることも提案されている。さらに特表平6-511113号では、有効表面を増加させるために、塩化チタンの水溶液に浸すか、塩化チタンの加水分解液を用いて電気化学的にチタニア膜に堆積させることが提案されている。

【0007】しかしながら、これらの方法では、電子移動性を向上させるために酸化チタン半導体膜の焼成を行っており、このため粒子の焼結によって多孔性が低下し、分光増感色素の吸着量が低下するなどの問題があり、必ずしも光電変換効率が充分でなく、さらなる改良が望まれていた。そこで、本発明者等は、これらの点を改良した光電気セル用酸化チタン半導体膜の製造方法および光電気セルを提案している（特開平11-339867号公報）。

【0008】とくに最近の光電気セルでは、さらに光増感材の吸着量を向上させ、光電変換効率を向上させることが求められている。また、従来の光触媒は紫外線によって、励起あるいは活性化されるものが主であるが、必ずしも活性が充分とはいえない場合があり、さらに光触媒活性を向上させるために紫外線の利用率を高めたり、可視光領域の光によっても、励起あるいは活性化される光触媒の出現が求められている。

【0009】このような状況のもと、本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高いものであり、かつ、シェル層が、平均粒子径（ $P_s$ ）が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層から形成されたものある金属酸化物粒子を用いて半導体膜を形成することによって、コア粒子を構成する成分の屈折率がシェル層を構成する成分の屈折率よりも高いために、入射した光が容易に粒子外に出ることがなく、効率よく利用され、しかもシェルが、平均粒子径（ $P_s$ ）が2～50nmの範囲にあるシェル形成用微粒子からなる微粒子層であるために粒子間隙によるメソポアを有し、このため光触媒として用いた場合、反応物や生成物の拡散性が向上したり、あるいは電解質やイオン等の拡散性が向上して電子の再結合が減少し、また光触媒活性や光電気セルとして用いた場合、光電変換効率等を向上させることができることを見出した。

【0010】また、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、シェル層を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高く、かつ、シェル層が、平均粒子径（ $P_s$ ）が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層から形成されたものある金属酸化物粒子を用いて半導体膜を形成することによって、シェル層を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いため、シェル層で生成した電子がコア粒子内へバンドギャップのバリアーなく容易に移動することが可能となり、電子がシェル層に戻って光増感材と再結合することが少なくなるので光電変換効率が向上するとともに、前記同様拡散性が向上し、このため光電変換効率や光触媒活性等を向上させることができることを見出した。

【0011】

【発明の目的】本発明は、入射した光が容易に粒子外に出ることがなく、効率よく利用できるとともに、光触媒活性や光電変換効率等を向上させることができる新規な金属酸化物粒子を提供することを目的としている。また、本発明は、光電変換効率が極めて向上した光電気セルを提供することを目的としている。

【0012】

【発明の概要】本発明に係る第1の金属酸化物粒子は、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、金属酸化物粒子の平均粒子径が100～3100nmの範囲にあり、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高く、コア粒子の平均粒子径（ $P_c$ ）が50～3000nmの範囲にあり、シェル層が、平均粒子径（ $P_s$ ）が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、 $P_c$ と $P_s$ とが、 $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$  である関係を満足することを特徴としている。

【0013】前記シェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップは、コア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いことが好ましい。本発明に係る第2の金属酸化物粒子は、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェルからなる金属酸化物粒子であって平均粒子径が100～3100nmの範囲にあり、シェル層を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高く、コア粒子の平均粒子径（ $P_c$ ）が50～3000nmの範囲にあり、シェル層が、平均粒子径（ $P_s$ ）が2～50nmの範囲のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、 $P_c$ と $P_s$ とが、 $0.001 \leq P_s/P_c \leq 0.5$  である関係を満足することを特徴としている。

【0014】本発明に係る光電気セルは、表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板と、表面に電極層(3)を有する基板とが、前記電極層(1)および電



極層(3)が対向するように配置してなり、金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、金属酸化物半導体膜(2)が、前記本発明に係る第1または第2記載の金属酸化物粒子を含み、かつ少なくとも一方の基板および電極層が透明性を\*

$$S_s = (S_p - S_c \cdot a) / (1 - a) \quad \dots (A)$$

(式中、 $S_s$ はシェル層の比表面積であり、 $S_p$ は金属酸化物粒子の比表面積であり、 $S_c$ はコア粒子の比表面積であり、 $a$ は金属酸化物粒子中のコア粒子の重量割合・(%)を示す)本発明に係る光触媒は、前記本発明に係る第1または第2の金属酸化物粒子を用いることを特徴としている。

【0016】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る金属酸化物粒子およびその用途について具体的に説明する。本発明に係る金属酸化物粒子は、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層とからなる金属酸化物粒子である。

【0017】本発明に係る金属酸化物粒子は、平均粒子径が100～3100nm、好ましくは100～2000nm、さらに好ましくは100～600nmの範囲にあることが望ましい。金属酸化物粒子の形状については、必ずしも球状である必要はなく、目的に応じて立方体、直方体、針状などの形状の粒子、これらの混合物を選択することができる。またこのように球状以外の粒子の場合、粒子径とは、粒子の最大寸法をいうものとする。

【0018】[第1の金属酸化物粒子]本発明に係る第1の金属酸化物粒子は、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、シェル層が特定の平均粒子径( $P_s$ )のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高いことを特徴とするものである。

【0019】このようなコア粒子を構成する成分としては、屈折率が1.90以上、好ましくは1.93～2.70の金属酸化物が好ましく、具体的にはルチル型酸化チタン(屈折率=2.7)、アナタース型酸化チタン(屈折率=2.5)、ブルッカイト型酸化チタン(屈折率=2.6)等の結晶性酸化チタンおよび無定型酸化チタン(屈折率=2.2～2.3)、酸化タンタル(屈折率=2.25)、酸化セリウム(屈折率=2.2)、酸化亜鉛(屈折率=2.1)、酸化ジルコニウム(屈折率=2.1)、酸化スズ(屈折率=2.0)、三酸化アンチモン(屈折率=2.0)、酸化インジウム(屈折率=2.0)、酸化ランタン(屈折率=1.95)、酸化ニオブ(屈折率=2.0)等が挙げられる。

【0020】また、シェル層を構成する成分としては、屈折率が概ね1.8～2.6の範囲にある金属酸化物を用いることができ、具体的にはブルッカイト型酸化チタン(屈折率=2.6)、アナタース型酸化チタン(屈折率=2.5)等の結晶性酸化チタンおよび無定型酸化チタン(屈折率=2.2～2.3)、酸化タンタル(屈折

\*有していることを特徴としている。

【0015】前記光電気セルでは、金属酸化物粒子の平均粒子径が100～600nmの範囲にあり、かつ、下記式(A)によって算出されるシェル層の比表面積が10～200m<sup>2</sup>/gの範囲にあることが好ましい。

率=2.25)、酸化セリウム(屈折率=2.2)、酸化ジルコニウム(屈折率=2.1)、酸化スズ(屈折率=2.0)、酸化インジウム(屈折率=2.0)、酸化ニオブ(屈折率=2.0)、三酸化アンチモン(屈折率=2.0)、酸化ランタン(屈折率=1.95)等が挙げられる。

【0021】このようなコア粒子を構成する成分の屈折率がシェル層の屈折率との屈折率差は、0.1以上、さらに好ましくは0.2以上あることが好ましい。このときシェル層の屈折率とは、シェル層を形成する成分固有の屈折率でなく、シェル層内の間隙を含めてシェル層としての屈折率を意味している。なお、コア粒子の屈折率は、屈折率が既知である標準溶液をガラス基板上に2～3滴下し、これに120℃で乾燥した粒子を混合し、混合液(多くの場合はペースト状)が透明になったときの標準溶液の屈折率をコア粒子の屈折率とし、またシェル層の屈折率は、以下のように測定される。

【0022】シェル形成用微粒子の分散液を、表面を50℃に保ったシリコンウエハー上にスピナー法で塗布し、ついで160℃で30分加熱処理した後、エリブソメーターにより測定した。このような屈折率差を有していると、粒子内に入った光が、コア粒子をシェル層で多重散乱し(光の封じ込め)、コア粒子内を透過しにくくなるので、光電気セルの半導体膜に使用すると、光増感材に吸収されて電子を発生させる確率が高くなったり、触媒の活性化に利用される確率が高くなり、光の利用率が向上する効果が得られる。なお、粒子内の光の多重散乱および粒子間での光の多重散乱による光の封じ込めを模式的に図1に示す。図1(a)は、粒子内における光の散乱を示すものであり、図1(b)は粒子間における光の散乱を示すものである。

【0023】図1(a)のように本発明の金属酸化物粒子では、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高いので、光がシェル層内を散乱する。また、複数のシェル層内を光が散乱することもある。コア粒子の平均粒子径( $P_c$ )は、50～3000nm、好ましくは50～600nmの範囲であることが望ましい。

【0024】なお、このコア粒子の形状について球状であることが好ましいが、必ずしも球状である必要はなく、目的に応じて立方体、直方体、針状などの形状の粒子、これらの混合物を選択することができる。またこのように球状以外の粒子の場合、粒子径とは、粒子の最大寸法をいうものとする。コア粒子の平均粒子径( $P_c$ )が上記範囲にあれば、コア粒子と後述するシェル層間で

の多重散乱が起こりやすく、光を封じ込めることができる。このため、光の利用率を高めることができる。

【0025】なお、コア粒子の平均粒子径(Pc)が50nm未満の場合は、光散乱効果が少なく、コア粒子間での多重散乱が起こりにくく、光の封じ込め効果が得られないので光の利用率が向上しない。また、コア粒子の平均粒子径(Pc)が3000nmを越えると、得られる金属酸化物粒子の粒子径も大きくなり、このため粒子間隙が大きくなるために光の透過量が増大して光の封じ込め効果が不充分となり、光電変換効率や光触媒活性を向上させる効果が充分得られないことがある。

【0026】本発明に係る金属酸化物粒子を、光電気セル用の金属酸化物半導体膜に用いる場合、コア粒子の平均粒子径(Pc)は100~600nmの範囲にあるものが好ましい。本発明に係る金属酸化物粒子ではシェル層が、シェル形成用微粒子から構成される。このため、シェル層は、シェル形成用微粒子間隙によるメソポアを有している。このようなメソポアを有していると、光触媒として使用した場合には、反応物や生成物を速やかに拡散することができるので、光触媒活性を高めることができ、また光電気セルの半導体膜として用いた場合には、光増感材の吸着量を大きくすることができるとともに、発生した電子やイオンなども速やかに拡散できるので、電子の再結合が抑制でき、このため光電変換効率を高めることができる。

【0027】このため、シェル層を構成するシェル形成用微粒子は、平均粒子径(Ps)が2~50nm、好ましくは2~25nmの範囲にあることが望ましい。シェル形成用微粒子の平均粒子径(Ps)が2nm未満の場合は、形成されるシェル層のシェル形成用微粒子間隙によるメソポアの細孔径が小さいものとなり、このため光触媒として使用した場合、反応物や生成物の拡散性の向上が不充分であり、また電解質やイオン等の拡散性が向上しないので電子の再結合が起こりやすく、このため光触媒活性や光電変換効率が充分向上しないことがある。

【0028】また、シェル形成用微粒子の平均粒子径(Ps)が50nmを越えると、メソポアの細孔径は大きくなるものの、さらに光触媒として使用したときの反応物など拡散性が向上することもなく、また光増感材の吸着量が低下したり利用率が低下し、またコア粒子との接点の減少(接触面積の減少)によりシェル層で生成する電子の移動性が低下し、光電変換効率等が充分向上しないことがある。

【0029】また、コア粒子の平均粒子径(Pc)とシェル形成用微粒子の平均粒子径(Ps)とが、 $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ 、好ましくは $0.005 \leq Ps/Pc \leq 0.2$ である関係を満足していることが望ましい。このような粒径の関係を満足していると、前記したようなメソポアを形成することが可能となり、その結果、光触媒として使用した場合、反応物や生成物を速や

かに拡散させることができるとともに、光電気セルとして用いた場合、電解質やイオン等の拡散性が高く、電子の再結合が起こりにくいので、光触媒活性や光電変換効率を高くすることができる。

【0030】本発明に係る前記第1の金属酸化物粒子では、コア粒子を構成する成分の屈折率がシェル層の屈折率よりも高く、かつシェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いことが好ましい。なお、バンドギャップとは、バレンスバンドとコンダクションバンドとの間のエネルギー差をいい、紫外線吸収スペクトル、可視光吸収スペクトルなどの測定によって求められる。

【0031】このとき、シェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップは1.7~3.8eVの範囲、コア粒子を構成する成分のバンドギャップは1.4~3.2eVの範囲にあることが好ましく、バンドギャップ差としては0.1eV以上あることが好ましい。なお、このようなバンドギャップを有する成分については後述する。

【0032】[第2の金属酸化物粒子]本発明に係る第2の金属酸化物微粒子は、コア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェル層からなる金属酸化物粒子であって、シェル層が特定の平均粒子径(Ps)のシェル層形成用微粒子からなる微粒子層であり、シェル層を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いことを特徴とするものである。バンドギャップの大きいものの方が、より可視光側の光をも吸収するため、このような金属酸化物粒子を光電気セルに使用すると、より太陽光を有効に利用することができる。

【0033】また、シェル層を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いため、シェル層で生成した電子がコア粒子内へバンドギャップのバリアーなく容易に移動することが可能となり、このような金属酸化物粒子を光電気セルに使用すると、電子がシェル層に戻って光増感材と再結合することが少なくなるので光電変換効率が向上させることもできる。

【0034】このとき、シェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップは1.7~3.8eV、好ましくは2.4~3.4eVの範囲、コア粒子を構成する成分のバンドギャップは1.4~3.2eV、好ましくは2.2~3.2eVの範囲の範囲にあることが好ましく、バンドギャップ差としては0.1eV以上あることが好ましい。

【0035】伝導帯(コンダクションバンド:CB)の高さは、即ちSHE(標準水素電極Standard Hydrogen Electrode)からの高さ(の差)になる。このため、このようなバンドギャップ差を有していると、光電気セル用半導体膜を作製したときに、光増感材および金属酸化物粒子とのあいだで、段階的に電子移動が起こることに

なる。例えば、光増感材がRu錯体の場合のCBは-1.5 eVであり、コア粒子がルチルで、シェル層がアナタースの場合、アナタース（シェル層）のCBは-0.2 eV、ルチル（コア粒子）のCBは+0.1 eVとなり、段階的に電子移動が起こることになる。

【0036】また、このようなバンドギャップ差を有していると、例えばコア粒子（ルチル）のバンドギャップが3 eVで、シェル粒子（アナタース）のバンドギャップが3.2 eVである場合、アナタースが0.2 eVだけ可視光側の光を吸収するため、より太陽光を有効に吸収することができる。本発明に係る金属酸化物粒子は、平均粒子径が100～3100 nm、好ましくは100～2000 nm、さらに好ましくは100～600 nmの範囲にあることが望ましい。金属酸化物粒子の形状は、球状であることが好ましいが、必ずしも球状である必要はなく、目的に応じて立方体、直方体、針状などの形状の粒子、これらの混合物を選択することができる。またこのように球状以外の粒子の場合、粒子径とは、粒子の最大寸法をいうものとする。

＊  
 シェル：酸化スズ ……  
 シェル：各種酸化チタン ……  
 シェル：アナタース型酸化チタン ……

などが挙げられる。

【0039】また、コア粒子の平均粒子径（Pc）は、50～3000 nm、好ましくは50～600 nmの範囲であることが望ましい。なお、このコア粒子の形状について球状であることが好ましいが、必ずしも球状である必要はなく、目的に応じて立方体、直方体、針状などの形状の粒子、これらの混合物を選択することができる。またこのように球状以外の粒子の場合、粒子径とは、粒子の最大寸法をいうものとする。

【0040】コア粒子の平均粒子径（Pc）が50 nm未満の場合は、粒子径が小さすぎてシェル層を構成する成分のバンドギャップをコア粒子のバンドギャップよりも低くした効果、すなわちシェル層からコア粒子への電子の移動が容易となる効果が充分に発現されず、またコア粒子の平均粒子径（Pc）が3000 nmを越えると、得られる金属酸化物粒子の粒子径も大きくなり、このため粒子間隔が大きくなり光の透過量が増大し、すなわち光の利用率が低下し、光電変換効率や触媒活性を向上させる効果が充分に得られないこともある。

【0041】本発明に係る金属酸化物粒子を、光電気セル用の金属酸化物半導体膜に用いる場合、コア粒子の平均粒子径（Pc）は100～600 nmの範囲にあるものが好ましい。本発明に係る金属酸化物粒子ではシェル層が、シェル形成用微粒子から構成される。このため、シェル層は、シェル形成用微粒子間隙によるメソポアを有している。このようなメソポアを有していると、光電気セル用の半導体膜として用いた際に、光増感材の吸着量が大きくなり、また反応物や生成物を十分に拡散でき

＊【0037】このようなコア粒子およびシェル層を構成する成分としては、ルチル型酸化チタン（バンドギャップ=3.0 eV）、アナタース型酸化チタン（バンドギャップ=3.2 eV）、ブルッカイト型酸化チタン（バンドギャップ=3.1 eV）等の結晶性酸化チタン、無定型酸化チタン（バンドギャップ=約3.2 eV以上）、酸化亜鉛（バンドギャップ=3.2 eV）、酸化スズ（バンドギャップ=3.8 eV）、炭化ケイ素：SiC（バンドギャップ=3.0 eV）、三酸化タングステン：WO<sub>3</sub>（バンドギャップ=3.2 eV）、セレン化カドミニウム：CdSe（バンドギャップ=1.7 eV）、リン化ガリウム：GaP（バンドギャップ=2.25 eV）、酸化第2鉄：Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（バンドギャップ=2.2 eV）、酸化カドミニウム（バンドギャップ=2.1 eV）、酸化タンタル、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、三酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ランタン、酸化ニオブ等が挙げられる。これらのなかから、上記したバンドギャップとなるようなものが組み合わされる。

＊ 【0038】より好ましい組み合わせとしては、  
 コア：酸化亜鉛または各種酸化チタン  
 コア：炭化ケイ素  
 コア：ルチル型酸化チタン

るとともに、発生した電子やイオンなども充分に拡散できるので、電子の再結合が起こることがなく、このため光触媒活性や光電変換効率を高めることができる。

【0042】このため、シェル層を構成するシェル形成用微粒子は、平均粒子径（Ps）が2～50 nm、好ましくは2～25 nmの範囲にあることが望ましい。シェル形成用微粒子の平均粒子径（Ps）が2 nm未満の場合は、形成されるシェル層のシェル形成用微粒子間隙によるメソポアの細孔径が小さいものとなり、このため反応物や生成物の拡散性の向上が不充分であり、また電解質やイオン等の拡散性が向上しないので電子の再結合が起こりやすく、このため光触媒活性や光電変換効率が充分向上しないことがある。

【0043】また、シェル形成用微粒子の平均粒子径（Ps）が50 nmを越えると、メソポアの細孔径は大きくなるもののさらに拡散性が向上することもなく、光増感材の吸着量が低下したり利用率が低下し、またコア粒子との接点の減少（接触面積の減少）によりシェル層で生成する電子の移動性が低下し、光電変換効率等が充分向上しないことがある。

【0044】また、前記第1の金属酸化物粒子と同様に、コア粒子の平均粒子径（Pc）とシェル形成用微粒子の平均粒子径（Ps）とが、 $0.001 \leq Ps/Pc \leq 0.5$ 、好ましくは $0.005 \leq Ps/Pc \leq 0.2$ である関係を満足していることが望ましい。以上のような第1および第2の金属酸化物粒子は平均粒子径が100～3100 nm、好ましくは100～2000 nmの範囲にある。金属酸化物粒子の平均粒子径が100 nm未満

の場合は、(ミー散乱の式より)、粒子径が対象とする波長の $1/2$ より小さくなり光の散乱が起こりにくくなり、透過率が高くなる。

【0045】例えば、紫外線の波長を360nmとすると、粒子径が180nm以下の場合、光の散乱が起こらず、また光の透過率が高いので、本発明の金属酸化物粒子のように光の利用率を高める効果が得られない。平均粒子径が3100nmを越えると、粒子間隙が大きくなるために光の透過量が増大して光の封じ込め効果が不充分となり、光電変換効率や光触媒活性を向上させる効果が充分得られないことがある。

【0046】[金属酸化物粒子の調製]本発明に係る第1および第2の金属酸化物粒子の製造方法は、前記したコア粒子の表面にシェル層形成用微粒子からなる微粒子層を形成できれば特に制限はなく、また本発明に用いるコア粒子としては、前記範囲の粒子径と、屈折率および/またはバンドギャップを有していれば従来公知の粒子を用いることができる。具体的には前記したと同様のものを用いることができる。

#### (i)コア粒子およびシェル形成用微粒子の調製

前記金属酸化物粒子を構成するコア粒子およびシェル形成用微粒子は従来公知の方法によって製造することができる。上記金属の塩あるいは有機金属化合物を用い、例えばゾル・ゲル法によって得られる含水金属酸化物のゲルまたはゾルに、必要に応じて酸またはアルカリを添加したのち、加熱・熟成するなどの従来公知の方法で製造することができる。

#### (ii)金属酸化物粒子の調製

得られたコア粒子およびシェル形成用微粒子を用い、コア粒子(等電点A)の分散液とシェル形成微粒子(等電点B)の分散液をそれぞれ調製したのち、混合し、混合した分散液のpHを等電点AおよびBの間になるように調整し、ついで必要に応じて50~250℃で水熱処理することによって得ることができる。

【0047】このように混合した分散液のpHを、等電点AおよびBの間となるように調整すると、コア粒子とシェル形成用微粒子は互いに反対の電荷に帯電し、この結果、粒子間で電気的な中和がおこり、コア粒子の表面にシェル形成用微粒子が積層して本発明の金属酸化物粒子が得られる。また、コア粒子の分散液とシェル形成微粒子の分散液とを混合した分散液にシェル形成用微粒子と同成分の金属塩の加水分解物、あるいは加水分解物をゾル化したものをバインダーとして添加し、必要に応じて50~250℃で水熱処理することによっても得ることができる。

【0048】また、さらに別の方法としては、コア粒子の分散液にシェル形成用微粒子と同成分の金属塩あるいは有機金属化合物の水溶液あるいはアルコール溶液を添加または添加しながら、金属塩あるいは有機金属化合物の加水分解用触媒として酸または塩基を添加して加水

分解し、加水分解物をコア粒子表面に析出させる。ついで加水分解物を析出させたコア粒子の分散液に塩基、例えばNaOH、KOHやアンモニア、4級アミン類を添加して塩基性とした後、50~250℃の範囲で水熱処理し、加水分解物層(シェル前駆層)を結晶化させることにより微粒子化させても本願発明の金属酸化物粒子を得ることができる。

【0049】このようにして得られる金属酸化物粒子の平均粒子径は100~3100nmの範囲にあることが好ましい。

【光電気セル】本発明に係る光電気セルは、表面に電極層(1)を有し、かつ該電極層(1)表面に光増感材を吸着した金属酸化物半導体膜(2)が形成されてなる基板と、表面に電極層(3)を有する基板とが、前記電極層(1)および電極層(3)が対向するように配置してなり、金属酸化物半導体膜(2)と電極層(3)との間に電解質層を設けてなる光電気セルにおいて、金属酸化物半導体膜(2)が、前記第1または第2の金属酸化物粒子を含み、かつ少なくとも一方の基板および電極層が透明性を有していることを特徴としている。

【0050】このような光電気セルとしては、たとえば、図2に示すものが例示される。図2は、本発明に係る光電気セルの一実施例を示す概略断面図であり、表面に透明電極層1を有し、かつ該透明電極層1表面に光増感材を吸着した半導体膜2が形成されてなる基板5と、表面に還元触媒能を有する電極層3を有する基板6とが、前記電極層1および3が対向するように配置され、さらに金属酸化物半導体膜2と透明電極層3との間に電解質4が封入されている。

【0051】透明基板5としてはガラス基板、PET等の有機ポリマー基板等の透明でかつ絶縁性を有する基板を用いることができる。また、基板6としては使用に耐える強度を有していれば特に制限はなく、ガラス基板、PET等の有機ポリマー基板等の絶縁性基板の他に、金属チタン、金属アルミニウム、金属銅、金属ニッケルなどの導電性基板を使用することができる。

【0052】透明基板5表面に形成された透明電極層1としては、酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、Snおよび/またはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、貴金属等などの従来公知の電極を使用することができる。このような透明電極層1は、熱分解法、CVD法などの従来公知の方法により形成することができる。

【0053】また、基板6表面に形成された電極層3としては、還元触媒能を有するものであれば特に制限されるものでなく、白金、ロジウム、ルテニウム金属、ルテニウム酸化物等の電極材料、酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、Snおよび/またはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモンなどの導電性材料の表面に前記電極材料をメッキあるいは蒸着

した電極、カーボン電極など従来公知の電極を用いることができる。

【0054】このような電極層3は、基板6上に前記電極を直接コーティング、メッキあるいは蒸着させて、導電性材料を熱分解法、CVD法等の従来公知の方法により導電層を形成した後、該導電層上に前記電極材料をメッキあるいは蒸着するなど従来公知の方法により形成することができる。なお、基板6は、透明基板5と同様に透明なものであってもよく、また電極層3は、透明電極層1と同様に透明電極であってよい。

【0055】透明基板5と透明電極層1の可視光透過率は高い方が好ましく、具体的には50%以上、特に好ましくは90%以上であることが望ましい。可視光透過率が50%未満の場合は光電変換効率が低くなることがある。これら透明電極層1および電極層3の抵抗値は、各々100Ω/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。電極層の抵抗値が100Ω/cm<sup>2</sup>を超えて高くなると光電変換効率が低くなることがある。

【0056】金属酸化物半導体膜2は、基板6上に形成された電極層3上に形成されていてもよい。この金属酸\*20

$$S_s = (S_p - S_c \cdot a) / (1 - a) \quad \dots (A)$$

(式中、S<sub>s</sub>はシェル層の比表面積であり、S<sub>p</sub>は金属酸化物粒子の比表面積であり、S<sub>c</sub>はコア粒子の比表面積であり、aは金属酸化物粒子中のコア粒子の重量割合(%)を示す)金属酸化物粒子の平均粒子径が100nm未満であると、粒子径が対象とする光の波長の1/2より小さくなり光の散乱が低下し光の利用率が向上する効果が得られない。

【0060】また、平均粒子径が600nmを超えると、金属酸化物半導体膜の強度が不十分となることがある。また、シェル層の比表面積が10m<sup>2</sup>/g未満の場合は、光増感材の吸着量が低くなるために十分な光電変換効率が得られないことがある。シェル層の比表面積が200m<sup>2</sup>/gを超える場合は、即ちこの場合はシェル層はミクロポアが多くなり、メソポアが少ないために電解質等の拡散が不十分となり充分な光電変換効率が得られないことがある。

【0061】前記金属酸化物半導体膜2は、前記金属酸化物粒子とともにバインダー成分を含んでいることが好ましい。バインダー成分としてはシェル形成用微粒子と同一の金属酸化物からなるバインダー成分が好ましい。このような金属酸化物バインダー成分としては、酸化チタニウムバインダー、酸化インジウムバインダー、酸化スズバインダー、酸化ランタンバインダー、酸化ジルコニウムバインダーなどが挙げられる。

【0062】このようなバインダー成分は、シェル形成用微粒子と同成分の金属塩あるいは有機金属化合物の加水分解物、あるいは加水分解物に必要な応じて酸、アルカリ、過酸化水素などを加え、さらに必要な応じて加熱処理してゾル化することによって得ることができる。こ

\* 化物半導体膜2の膜厚は、0.1~50μmの範囲にあることが好ましい。前記金属酸化物半導体膜2は、前記第1または第2の金属酸化物粒子のなかでも、平均粒子径が100~600nmの範囲にあり、かつ、シェル層の比表面積が10~200m<sup>2</sup>/gの範囲にある金属酸化物粒子を含んでいることが好ましい。

【0057】金属酸化物粒子の平均粒子径が100nm未満の場合は、粒子径がUV波長の1/2より小さくなり光の散乱が低下し光の利用率が向上する効果が得られない。また、平均粒子径が600nmを超えると、金属酸化物半導体膜の強度が不十分となることがある。

【0058】また、比表面積が10m<sup>2</sup>/g未満の場合は、光増感材(例えばRu錯体)の吸着量少なくなり、充分な光電変換効率が得られないことがある。比表面積が200m<sup>2</sup>/gを超えると、シェル層の細孔径が小さいものとなり、電解質などの拡散が不十分となるため、充分な光電変換効率が得られないことがある。

【0059】なお、シェル層の比表面積は、下記式(A)によって算出される。

のうち、特にペルオキシチタン酸の分解物が好ましく使用される。具体的にはゾル・ゲル法などで得られた含水チタン酸ゲルまたはゾルからなる酸化チタン、含水チタン酸ゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解したペルオキシチタン酸の分解物などが挙げられる。

【0063】このような酸化チタンバインダー成分は、金属酸化物(酸化チタン)粒子表面に緻密かつ均一な吸着層を形成する。このため得られる金属酸化物半導体膜は電極との密着性を高めることができる。さらに、このような酸化チタンバインダー成分を使用すると、金属酸化物(酸化チタン)粒子同士の接触が点接触から面接触となり、電子移動性を向上させることが可能となり、また、光増感材の吸着量を増大させることができる。

【0064】金属酸化物半導体膜2中のバインダー成分と金属酸化物粒子の比率は、酸化物換算の重量比(バインダー成分/金属酸化物粒子)で0.05~0.50、好ましくは0.1~0.3の範囲にあることが望ましい。重量比が0.05未満では、可視光領域の光の吸収が不十分であり、さらに光増感材の吸着量が増加しない場合がある。前記重量比が0.50を超えて高い場合は多孔質な金属酸化物半導体膜が得られない場合があり、さらに光増感材の吸着量を多くできないことがある。

【0065】金属酸化物半導体膜2は、細孔容積が0.05~0.8ml/g、平均細孔径が2~250nmの範囲にあることが好ましい。細孔容積が0.05ml/gより小さい場合は光増感材吸着量が低くなり、また0.8ml/gを超えて高い場合には半導体膜内の電子移動性が低下して光電変換効率を低下させることがあ



る。また平均細孔径が2nm未満の場合は光増感材の吸着量が低下し、250nmを超えて高い場合は半導体膜内の電子移動性が低下し光電変換効率が低下することもある。

【0066】このような金属酸化物半導体膜2は、例えば、以下のように光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液を用いて作製することができる。本発明に用いる光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液は、前記金属酸化物粒子と分散媒とからなる。さらに、必要に応じてバインダー成分の前駆体を含むことができる。

【0067】前記金属酸化物粒子のシェルが結晶性酸化チタンの場合は、バインダー成分の前駆体としてのペルオキシチタン酸とシェルが結晶性酸化チタンである金属酸化物粒子と分散媒とからなる。ペルオキシチタン酸は、チタン化合物の水溶液、または水和酸化チタンのゾルまたはゲルに過酸化水素を加え、加熱することによって調製される。

【0068】水和酸化チタンのゾルまたはゲルは、チタン化合物の水溶液に酸またはアルカリを加えて加水分解し、必要に応じて洗浄、加熱、熟成することによって得られる。使用されるチタン化合物としては特に制限はないが、ハロゲン化チタン、硫酸チタニル等のチタン塩、テトラアルコキシチタン等のチタンアルコキシド、水素化チタン等のチタン化合物を用いることができる。

【0069】本発明に用いる光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液中の金属酸化物バインダー成分の前駆体と金属酸化物粒子の比率は、金属酸化物バインダー成分の前駆体を酸化物 $\text{MO}_x$ (1)で表し、金属酸化物粒子を $\text{MO}_x$ (2)で表したときの重量比( $\text{MO}_x$ (1)/ $\text{MO}_x$ (2))で0.03~0.50、好ましくは0.1~0.3の範囲にあることが望ましい。重量比が0.03未満では、金属酸化物半導体膜の強度や導電性が不充分となることがあり、さらに光増感材の吸着量の増加しない場合がある。重量比が0.50を超えて高い場合は多孔質な半導体膜が得られない場合があり、さらに電子移動性が向上しないことがある。

【0070】このような金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子は、光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液中に、( $\text{MO}_x$ (1)+ $\text{MO}_x$ (2))として1~30重量%、好ましくは2~20重量%の濃度で含まれていることが望ましい。分散媒としては、金属酸化物バインダー成分の前駆体および金属酸化物粒子が分散でき、かつ乾燥した際に除去できるものであれば特に制限はなく使用することができるが、特にアルコール類が好ましい。

【0071】さらに、本発明に用いる光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液には、必要に応じて膜形成助剤が含まれていてもよい。膜形成助剤としてはポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリビニルアル

コール等が挙げられる。このような膜形成助剤が塗布液に含まれていると、塗布液の粘度が高くなり、これにより均一に乾燥した膜が得られ、さらに金属酸化物粒子が緻密に充填して、高密度が高くなり、電極との密着性の高い金属酸化物半導体膜を得ることができる。

【0072】本発明に用いる光電気セル用金属酸化物半導体膜の製造方法は、このような光電気セル用金属酸化物半導体膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥した後、硬化させることを特徴としている。塗布液は最終的に形成される金属酸化物半導体膜の膜厚が0.1~50 $\mu\text{m}$ の範囲となるように塗布されることが好ましい。塗布液の塗布方法としては、ディッピング法、スピンナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷、スクリーン印刷など従来公知の方法で塗布することができる。

【0073】乾燥温度は分散媒を除去できる温度であればよい。本発明では、さらに必要に応じて塗膜に紫外線を照射して、硬化させてもよい。紫外線を照射することによってバインダー成分の前駆体を分解して硬化することができる。なお、塗布液中に膜形成助剤が含まれている場合には、塗膜硬化後、加熱処理して膜形成助剤を分解してもよい。

【0074】こうして得られた金属酸化物半導体膜の膜厚は、0.1~50 $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。本発明では、金属酸化物半導体膜2は光増感材を吸着している。光増感材としては、可視光領域および/または赤外光領域の光を吸収して励起するものであれば特に制限はなく、たとえば有機色素、金属錯体などを用いることができる。

【0075】有機色素としては、分子中にカルボキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアルキル基等の官能基を有する従来公知の有機色素が使用できる。具体的には、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素およびウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ジブロムフルオレセイン等のキサンテン系色素等が挙げられる。これらの有機色素は金属酸化物半導体膜への吸着速度が早いという特性を有している。

【0076】また、金属錯体としては、特開平1-220380号公報、特表平5-504023号公報などに記載された銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの金属フタロシアニン、クロロフィル、ヘミン、ルテニウム-トリス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)、シス-( $\text{SCN}^-$ )-ビス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)ルテニウム、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2,2'-ビスピリジル-4,4'-ジカルボキシラート)などのルテニウム-シス-ジアクア-ビスピリジル錯体、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィンなどのポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体等のルテニウム、オスミウム、

鉄、亜鉛などの錯体を挙げることができる。これらの金属錯体は分光増感の効果や耐久性に優れている。

【0077】上記の光増感材としての有機色素または金属錯体は単独で用いてもよく、有機色素または金属錯体の2種以上を混合して用いてもよく、さらに有機色素と金属錯体とを併用してもよい。このような光増感材の吸着方法は、特に制限はなく、光増感材を溶媒に溶解した溶液を、ディッピング法、スピナー法、スプレー法等の方法により金属酸化半導体膜に吸収させ、次いで乾燥する等の一般的な方法が採用できる。さらに必要に応じて前記吸収工程を繰り返してもよい。また、光増感材溶液を加熱環流しながら前記基板と接触させて光増感材を金属酸化半導体膜に吸着させることもできる光増感材を溶解させる溶媒としては、光増感材を溶解するものであればよく、具体的には、水、アルコール類、トルエン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、エチルセルソルブ、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等を用いることができる。

【0078】金属酸化半導体膜に吸着させる光増感材の量は、金属酸化半導体膜の比表面積1cm<sup>2</sup>あたり50μg以上であることが好ましい。光増感材の量が50μg未満の場合、光電変換効率が不充分となることがある。電解質としては、電気化学的に活性な塩とともに酸化還元系を形成する少なくとも1種の化合物との混合物が使用される。

【0079】電気化学的に活性な塩としては、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドなどの4級アンモニウム塩が挙げられる。酸化還元系を形成する化合物としては、キノン、ヒドロキノン、沃素(I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>)、沃化カリウム、臭素(Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup>)、臭化カリウム等が挙げられる。場合によってはこれらを混合して使用することもできる。

【0080】このような電解質の使用量は、電解質の種

シェル:酸化スズ ……  
 シェル:各種酸化チタン ……  
 シェル:アナタース型酸化チタン ……

などの粒子が好適である。シェル層には前記したように他の活性成分が担持またはドーピングされていてもよい。

【0084】光触媒層形成用塗布液としては、前記金属酸化半導体膜形成用塗布液と同じものを用いることができる。また、前記バインダーとして無機金属塩、有機金属化合物、具体的には四塩化ケイ素、四塩化チタン、塩化ジルコニウム、塩化亜鉛、塩化スズ、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシチタン、テトライソプロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシ亜鉛、テトライソプロポキシインジウム、テトライソプロポキシスズ等の他これらの部分加水分解物、加水分解縮重合物を用いることができる。

【0085】本発明の光触媒に用いられる金属酸化物粒

\* 類、後述する溶媒の種類によっても異なるが、概ね0.1~5モル/リットルの範囲にあることが好ましい。電解質層には、従来公知の溶媒を用いることができる。具体的には水、アルコール類、オリゴエーテル類、プロピオンカーボネート等のカーボネート類、燐酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、スルホラン66の硫黄化合物、炭酸エチレン、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。

10 【0081】[光触媒]本発明に係る光触媒は、前記した第1および第2の金属酸化物粒子を使用してなる。なお、光触媒は、前記した金属酸化物粒子そのまま用いることもできるし、他の活性成分を金属酸化物粒子に担持あるいはドーピングしたり、これら金属酸化物粒子を混合して用いることもできる。さらに必要に応じてバインダー成分を含んでも良い。

【0082】このような光触媒の使用形態としては特に制限はなく、例えば、上記金属酸化物粒子をそのまま水等の溶媒に分散させて用いることができ、バインダー成分と混合して光触媒層形成用塗布液とし、ガラス、PET、金属、セラミックスなどの基材に塗布・乾燥して所望の膜厚の触媒層を形成して用いることもできる。上記他の活性成分としては、Ag、Cu、Zn等の抗菌、防黴目的に用いられる金属成分の他、Pt、Pd、Rh、Ru、Os、Ir、Au、Fe等の酸化還元性能を有する金属成分が挙げられる。これら金属成分の担持、ドーピング方法は従来公知の方法を採用することができ、例えば金属微粒子の分散液に金属成分の可溶性塩の水溶液を添加したり、必要に応じて加水分解させて析出させることによって調製することができる。

【0083】光触媒として使用される金属酸化物粒子として、

コア:酸化亜鉛または各種酸化チタン  
 コア:炭化ケイ素  
 コア:ルチル型酸化チタン

40 子は、前記した本発明に係る第1または第2の金属酸化物粒子である。すなわちコア粒子と、コア粒子表面に形成されたシェルからなる金属酸化物粒子であって、平均粒子径が100~3100nmの範囲にあり、コア粒子の平均粒子径(Pc)が50~3000nmの範囲にあり、シェルが、平均粒子径(Ps)が2~50nmの範囲にあるシェル形成用微粒子からなる微粒子層である粒子であって、(1)シェル形成用微粒子を構成する成分の屈折率がコアを構成する成分の屈折率よりも高いか、または(2)シェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高い金属酸化物粒子である。

【0086】第1の金属酸化物粒子のように、コア粒子の屈折率がシェル層の屈折率よりも高い場合、金属酸化



物粒子内に入射した光が粒子内で多重散乱する（図1参照）ので触媒の活性化に有効に利用される。また、第2の金属酸化物粒子のようにシェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高い場合は、吸収波長領域が長波長域まで吸収することができるようになるので、例えば太陽光（可視光）の利用率を高めることができ、光触媒活性を高めることができる。

【0087】なお、単にバンドギャップが高い成分の単独粒子では、前記したように粒子内、粒子間の多重散乱が起こらないため光の利用率を高めたり、電子移動性を高めることができないので、光電変換効率や触媒活性を高めることができない。本発明の光触媒が用いられる触媒反応としては、窒素酸化物の還元、二酸化炭素の還元固定化、汚濁排水中の有機質、環境ホルモン等の分解、オレフィンの異性化、水の光分解、防汚、防黴、抗菌、脱臭反応等が挙げられる。

【0088】また、本発明の金属酸化物粒子は前述したような構成をしており、シェル層の比表面積が10～200m<sup>2</sup>/gと高く、シェル層にセンサー分子を多量に吸着させることができるとともにシェル層での多重散乱、金属酸化物粒子間（コア粒子間）での多重散乱を伴うので微弱な光であっても光センサーの感知部として好適に用いることができる。

【0089】また、シェル形成用微粒子を構成する成分のバンドギャップがコア粒子を構成する成分のバンドギャップよりも高いのでシェル層のセンサー分子からコア部への電子移動が起こりやすく、このため感知精度を高めることができる。さらにまた、本発明の金属酸化物粒子は、リチウムイオン二次電池などの電池用負極材料としても有用である。本発明の金属酸化物粒子は、コア粒子の誘電率が高い、すなわち誘電率が高いため帯電しやすく、たとえば、本発明に係る金属酸化物粒子を負極材料として用い、金属リチウムを陽極として用いて二次電池を構成すると、コア粒子をより負に帯電させることができる。この電気的なバランスをとるために、シェル層にLi<sup>+</sup>が吸着しやすくなり、その結果、リチウムイオン二次電池の蓄電効率を高めると考えられる。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば、金属酸化物粒子がコア粒子とコア粒子表面に形成されたシェル形成用粒子からなるシェルからなっており、シェル層は比表面積が高くメソポアを有しており、触媒成分や光増感材、センサー分子、バッテリー用カチオン（Li<sup>+</sup>イオン）を多く担持あるいは吸着することができるとともに反応物・生成物の拡散が容易であったり、電子移動が容易になるために触媒活性や光電変換効率に優れた光触媒、光電気セルを得ることができる。

【0091】また、コア粒子を構成する成分の屈折率が

シェルを構成する成分の屈折率よりも高いために、シェル層で入射光が多重散乱するために光の利用率が向上し、さらに、シェルを構成する成分のバンドギャップがコアを構成する成分のバンドギャップよりも高いためにシェル層からコア部への電子移動が起こりやすく、より可視光側の光をも吸収するため、光電気セル、光触媒のほか二次電池用負極材料、光センサーの感知部等としても有用である。

【0092】

10 【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに実施例により限定されるものではない。

【0093】

【実施例1】コア粒子の調製

TiO<sub>2</sub>としての濃度が28重量%の四塩化チタン水溶液160gを純水2000gで希釈した。これに濃度15重量%のアンモニア水230gを添加して加水分解し、チタニアヒドロゲルを調製した。このゲルを洗浄した後、純水に分散させ、TiO<sub>2</sub>としての濃度が2重量%のチタニアヒドロゲルスラリー1500gを得た。

20 【0094】このチタニアヒドロゲルスラリー1500gに濃度25重量%のテトラメチルアンモニウムハイドライド水溶液54gを添加し、ついでオートクレーブ中、200℃で20時間処理を行ってチタニアコロイド粒子（A-1）の分散液を調製した。得られた粒子の平均粒子径は300nmであった。また、乾燥した粒子はX線回折によりルチル型酸化チタンであった。コア粒子の平均粒子径および屈折率を表1に示す。

【0095】なお、コア粒子の屈折率の測定は以下のように行った。屈折率が既知である標準溶液をガラス基板上に2～3滴を滴下し、これに120℃で乾燥した粒子を混合し、混合液（多くの場合はペースト状）が透明になったときの標準溶液の屈折率をコア粒子の屈折率とした。

シェル形成用微粒子の調製

5gの水素化チタン粉末を純水1Lに懸濁し、これに濃度5重量%の過酸化水素水400gを30分間で添加し、ついで80℃に加熱して溶解し、ペルオキシチタン酸の溶液を調製した。これに濃アンモニア水を添加してpHを9に調整し、ついでオートクレーブ中、250℃で5時間処理を行ってチタニアコロイド粒子（A-2）の分散液を調製した。

【0096】金属酸化物粒子の調製

40 チタニアコロイド粒子（A-1）の分散液670gとチタニアコロイド粒子（A-2）の分散液1400gを混合し、希硝酸水溶液を用いて混合した分散液をpH5に調整した。ついで80℃で5時間加熱処理した後、分離、洗浄後乾燥してコア・シェル構造を有する金属酸化物粒子（A）を調製した。

【0097】得られた金属酸化物粒子等の性状を表1に示す。なお、シェル層の屈折率は、以下のようにして測

定した。シェル形成用微粒子の分散液を、表面を50℃に保ったシリコンウェハー上にスピナー法で塗布し、ついで160℃で30分加熱処理した後、エリブソメーターにより屈折率を測定し、これをシェル層の屈折率として表に示した。

#### 【0098】金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子(A)を濃度10%まで濃縮し、前記ベルオキシチタン酸溶液を、ベルオキシチタン酸溶液と金属酸化物粒子の酸化物換算の重量比(ベルオキシチタン酸/金属酸化物粒子)が0.1となるように混合し、この混合液中の全酸化物の重量の30重量%となるように膜形成助剤としてヒドロキシプロピルセルロースを添加して半導体膜形成用塗布液を調製した。

【0099】次いで、フッ素ドーブした酸化スズが電極層として形成された透明ガラス基板上に前記塗布液を塗布し、自然乾燥し、引き続き低圧水銀ランプを用いて6000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射してベルオキシ酸を分解させ、塗膜を硬化させた。塗膜を300℃で30分間加熱してヒドロキシプロピルセルロースの分解およびアニーリングを行って金属酸化物半導体膜(AS)を形成した。

【0100】得られた金属酸化物半導体膜(AS)の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 光増感材の吸着

次に、光増感材としてシス-(SCN<sup>-</sup>)-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)で表されるルテニウム錯体の濃度3×10<sup>-4</sup>モル/リットルのエタノール溶液を調製した。この光増感材溶液をrpm100スピナーを用いて、金属酸化物半導体膜(AS)上へ塗布して乾燥した。この塗布および乾燥工程を5回行った。得られた金属酸化物半導体膜の光増感材の吸着量を表1に示す。

#### 【0101】光電気セルの作成

アセトニトリルとエチレンカーボネートの容積比(アセトニトリル:エチレンカーボネート)が1:4となるように混合した溶媒にテトラプロピルアンモニウムアイオダイドを0.46モル/リットル、ヨウ素を0.06モル/リットルとなるように混合して電解質溶液を調製した。

【0102】前記で調製した電極を一方の電極とし、他方の電極としてフッ素ドーブした酸化スズを電極として形成し、その上に白金を担持した透明ガラス基板を対向して配置し、側面を樹脂にてシールし、電極間に上記の電解質溶液を封入し、さらに電極間をリード線で接続して光電気セル(A)を作成した。光電気セル(A)は、ソーラーシュミレーターで100W/m<sup>2</sup>の強度の光の入射角90°(セル面と90°)で照射して、V<sub>oc</sub>(開回路状態の電圧)、J<sub>sc</sub>(回路を短絡したときに流れる電流の密度)、FF(曲線因子)およびη(変換効率)

を測定した。結果を表に示す。

#### 【0103】光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜(AS)と同様にして光触媒(AC)を調製した。

#### 活性評価

石英セル製の容器(光学測定用:10×10×45mm)に濃度10ppmのメチレンブルー溶液を充填し、これに光触媒(AC)を浸漬し、Xeランプ(2kW、分光波長範囲209~706nm)を照射し、5時間後の波長460nmにおける吸光度を測定した。

【0104】Xeランプ照射前の溶液の吸光度を1とした。なお、吸光度が低いほど、反応が進んで、メチレンブルーが減少していることを示す。結果を表1に示す。

#### 【0105】

#### 【実施例2】コア粒子

コア粒子としてはチタニアコロイド粒子(A-1)の分散液を用いた。

#### シェル形成用粒子の調製

5gの水素化チタン粉末を純水1Lに懸濁し、これに濃度5重量%の過酸化水素水400gを30分間添加し、ついで80℃に加熱して溶解し、ベルオキシチタン酸の溶液を調製した。これにテトラメチルモンニウムハイドライド水溶液を添加してpHを9に調整し、ついでオートクレーブ中、250℃で5時間処理を行ってチタニアコロイド粒子(B-2)の分散液を調製した。

#### 【0106】金属酸化物粒子の調製

チタニアコロイド粒子(A-1)の分散液670gとチタニアコロイド粒子(B-2)の分散液1400gを混合し、希硝酸水溶液を用いて混合した分散液をpH5に調整した。ついで80℃で5時間加熱処理した後、分離、洗浄後乾燥してコア・シェル構造を有する金属酸化物粒子(B)を調製した。

【0107】得られた金属酸化物粒子等の性状を表1に示す。

#### 金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子(B)を用いた以外は金属酸化物半導体膜(AS)と同様にして金属酸化物半導体膜(BS)を形成した。得られた金属酸化物半導体膜(BS)の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 【0108】光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜(BS)を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル(B)を作成した。光電気セル(B)について、V<sub>oc</sub>、J<sub>sc</sub>、FFおよびηを測定した。結果を表に示す。

#### 【0109】光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を

硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜(BS)と同様にして光触媒(BC)を調製した。

#### 活性評価

光触媒(BC)について、実施例1と同様にして吸光度を測定した。

【0110】結果を表1に示す。

【0111】

#### 【実施例3】コア粒子の調製

TiO<sub>2</sub>としての濃度が28重量%の四塩化チタン水溶液160gを純水2000gで希釈した。これに濃度15重量%のアンモニア水230gを添加して加水分解し、チタニアヒドロゲルを調製した。このゲルを洗浄した後、純水に分散させ、TiO<sub>2</sub>としての濃度が2重量%のチタニアヒドロゲルスラリー1500gを得た。

【0112】このチタニアヒドロゲルスラリー1500gに濃度25重量%のテトラメチルアンモニウムハイドライド水溶液54gを添加し、ついでオートクレーブ中、230℃で20時間処理を行ってチタニアコロイド粒子(C-1)の分散液を調製した。得られた粒子の平均粒子径は80nmであった。また、乾燥した粒子はX線回折によりルチル型酸化チタンであった。

#### 【0113】シェル形成用粒子の調製

シェル形成用粒子としては実施例1のチタニアコロイド粒子(A-2)の分散液を用いた。

#### 金属酸化物粒子の調製

チタニアコロイド粒子(C-1)の分散液670gとチタニアコロイド粒子(A-2)の分散液1400gを混合し、希硝酸水溶液を用いて混合した分散液をpH5に調整した。ついで80℃で5時間加熱処理した後、分離、洗浄後乾燥してコア・シェル構造を有する金属酸化物粒子(C)を調製した。得られた金属酸化物粒子等の性状を表に示す。

#### 【0114】金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子(C)を用いた以外は金属酸化物半導体膜(AS)と同様にして金属酸化物半導体膜(CS)を形成した。得られた金属酸化物半導体膜(CS)の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 【0115】光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜(CS)を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル(C)を作成した。光電気セル(C)について、V<sub>oc</sub>、J<sub>oc</sub>、FFおよびηを測定した。結果を表に示す。

#### 【0116】光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜(CS)と同様にして光触媒(C)を調製した。

#### 活性評価

光触媒(CC)について、実施例1と同様に反応させた後吸光度を測定した。結果を表に示す。

【0117】

#### 【実施例4】コア粒子

コア粒子としては実施例1で調製したチタニアコロイド粒子(A-1)の分散液を用いた。

#### シェル形成用粒子の調製

200gの塩化亜鉛を純水10Lに溶解し、炭酸ソーダ水溶液を添加して亜鉛水酸化物の沈殿を生成させ、これを濾過洗浄した。ついで洗浄した亜鉛水酸化物を希アンモニア水15000gに分散させ、オートクレーブ中、250℃で5時間処理を行って酸化亜鉛コロイド粒子(D-2)の分散液を調製した。

#### 【0118】金属酸化物粒子の調製

チタニアコロイド粒子(A-1)の分散液670gと酸化亜鉛コロイド粒子(D-2)の分散液1400gを混合し、希硝酸水溶液を用いて混合した分散液をpH4に調整した。ついで80℃で5時間加熱処理した後、分離、洗浄後乾燥してコア・シェル構造を有する金属酸化物粒子(D)を調製した。得られた金属酸化物粒子等の性状を表に示す。

#### 【0119】金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子(D)を用いた以外は金属酸化物半導体膜(AS)と同様にして金属酸化物半導体膜(DS)を形成した。得られた金属酸化物半導体膜(DS)の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 【0120】光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜(DS)を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル(D)を作成した。光電気セル(D)について、V<sub>oc</sub>、J<sub>oc</sub>、FFおよびηを測定した。結果を表に示す。

#### 【0121】光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜(DS)と同様にして光触媒(DC)を調製した。

#### 40 活性評価

光触媒(DC)について、実施例1と同様にして吸光度を測定した。

【0122】結果を表1に示す。

【0123】

#### 【実施例5】コア粒子

コア粒子としてはチタニアコロイド粒子(A-1)の分散液を用いた。

#### シェル形成用粒子の調製

5gの水素化チタン粉末を純水1Lに懸濁し、これに濃度5重量%の過酸化水素水400gを30分間で添加

し、ついで80℃に加熱して溶解し、ベルオキシチタン酸の溶液を調製した。これに濃アンモニア水を添加してpHを9に調整し、ついでオートクレーブ中、250℃で5時間処理を行って酸化スズコロイド粒子(E-2)の分散液を調製した。

【0124】スズ酸カリウム3水塩100gを純水10Lに溶解し、これに硝酸を添加してスズ水酸化物の沈殿を生成させ、これを濾過洗浄した。ついで洗浄したスズ水酸化物を純水5000gに分散させ、これに濃度10重量%のアンモニウムテトラヒドライド水溶液を加えてpHを11に調整し、オートクレーブ中、200℃で10時間処理を行って酸化スズコロイド粒子(E-2)の分散液を調製した。

#### 【0125】金属酸化物粒子の調製

チタニアコロイド粒子(A-1)の分散液670gと酸化スズコロイド粒子(E-2)の分散液1400gを混合し、希硝酸水溶液を用いて混合した分散液をpH4に調整した。ついで80℃で5時間加熱処理した後、分離、洗浄後乾燥してコア・シェル構造を有する金属酸化物粒子(E)を調製した。得られた金属酸化物粒子等の性状を表1に示す。

#### 【0126】金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子(E)を用いた以外は金属酸化物半導体膜(AS)と同様にして金属酸化物半導体膜(ES)を形成した。得られた金属酸化物半導体膜(ES)の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 【0127】光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜(ES)を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル(E)を作成した。光電気セル(E)について、Voc、Joc、FFおよびηを測定した。結果を表1に示す。

#### 【0128】光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜(ES)と同様にして光触媒(EC)を調製した。

#### 活性評価

光触媒(EC)について、実施例1と同様にして吸光度を測定した。

【0129】結果を表1に示す。

【0130】

#### 【実施例6】コア粒子の調製

酸化亜鉛200gを純水1Lに懸濁し、これに酢酸20gを添加し、サンドミルで2時間粉碎し、粗大粒子を除去して濃度10重量%の酸化亜鉛コロイド粒子(F-1)の分散液を調製した。

【0131】得られた粒子の平均粒子径は300nmであった。

#### シェル形成用粒子の調製

シェル形成用粒子としては実施例1のチタニアコロイド粒子(A-2)の分散液を用いた。

#### 金属酸化物粒子の調製

酸化亜鉛コロイド粒子(F-1)の分散液67gとチタニアコロイド粒子(A-2)の分散液1400gを混合し、希硝酸水溶液を用いて混合した分散液をpH5に調整した。ついで80℃で5時間加熱処理した後、分離、洗浄後乾燥してコア・シェル構造を有する金属酸化物粒子(F)を調製した。得られた金属酸化物粒子等の性状を表に示す。

#### 【0132】金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子(F)を用いた以外は金属酸化物半導体膜(AS)と同様にして金属酸化物半導体膜(FS)を形成した。得られた金属酸化物半導体膜(FS)の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 【0133】光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜(FS)を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル(F)を作成した。光電気セル(F)について、Voc、Joc、FFおよびηを測定した。結果を表1に示す。

#### 【0134】光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜(FS)と同様にして光触媒(FC)を調製した。

#### 活性評価

光触媒(FC)について、実施例1と同様に反応させた後吸光度を測定した。

【0135】結果を表1に示す。

【0136】

#### 【比較例1】酸化チタン粒子の調製

18.3gの4塩化チタンを純水で希釈してTiO<sub>2</sub>換算で1.0重量%含有する水溶液を得た。これを攪拌しながら、濃度15重量%のアンモニア水を添加し、pH9.5の白色スラリーを得た。このスラリーを濾過洗浄し、TiO<sub>2</sub>換算で10.2重量%の水和酸化チタンゲルのケーキを得た。このケーキと濃度5重量%の過酸化水素400gを混合し、ついで80℃に加熱して溶解し、ベルオキシチタン酸の溶液を調製した。これに濃アンモニア水を添加してpH10に調製し、オートクレーブに入れ、250℃で8時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行ってチタニアコロイド粒子(G)を調製した。

【0137】得られた粒子の平均粒子径は40nmであった。また、乾燥した粒子はX線回折によりアナタース型酸化チタンであった。

#### 金属酸化物半導体膜の形成

チタニアコロイド粒子(G)を用いた以外は金属酸化物半

導体膜（AS）と同様にして金属酸化物半導体膜（GS）を形成した。

【0138】得られた金属酸化物半導体膜（GS）の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜（GS）を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル（G）を作成した。

【0139】光電気セル（G）について、 $V_{oc}$ 、 $J_{oc}$ 、FFおよび $\eta$ を測定した。結果を表1に示す。

#### 光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜（GS）と同様にして光触媒（GC）を調製した。

#### 【0140】活性評価

光触媒（GC）について、実施例1と同様に反応させた後吸光度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0141】

#### 【比較例2】コア粒子

コア粒子分散液として、シリカゾル（触媒化成工業（株）製：カタロイドSI-30P、平均粒子径30nm、濃度30重量%の水ゾル）を用い、このゾルにエチルセルソルブを入れ、ロータリーエバポレーターにて溶媒置換し、シリカコア粒子のエチルセルソルブ分散液を得た。

【0142】つぎに、このシリカコア粒子分散液にエチルセルソルブを加えて濃度5重量%のコア粒子分散液を調製した。

#### 金属酸化物粒子の調製

コア粒子分散液100gに、別途アセチルアセトン1.2gとイソプロポキシチタネート3.5gを反応させて \*

\* 得たアセチルアセトネートアルコキシドチタンを添加し、温度80℃で処理してコア粒子をチタンの加水分解物（水酸化チタン）で被覆し、これに濃度36重量%の過酸化水素水10gを添加してさらに加熱処理した。

【0143】これに、別途調製したベルオキシチタン酸の溶液を添加し、さらに第4級アンモニウムハイドロオキシサイドを添加してpH12に調製し、ついでオートクレーブで200℃-12時間処理して金属酸化物粒子（H）を調製した。得られた金属酸化物粒子等の性状を表1に示す。

#### 金属酸化物半導体膜の形成

金属酸化物粒子（H）を用いた以外は金属酸化物半導体膜（AS）と同様にして金属酸化物半導体膜（HS）を形成した。

【0144】得られた金属酸化物半導体膜（HS）の膜厚および窒素吸着法によって求めた細孔容積と平均細孔径を表1に示す。

#### 光電気セルの作成

金属酸化物半導体膜（HS）を用いた以外は実施例1と同様に光増感材の吸着、電解質溶液の封入等をして光電気セル（H）を作成した。

【0145】光電気セル（H）について、 $V_{oc}$ 、 $J_{oc}$ 、FFおよび $\eta$ を測定した。結果を表1に示す。

#### 光触媒の調製

電極層が形成されていない透明ガラス基板を用い、塗膜を硬化させた後、塗膜を450℃で30分間加熱した以外は金属酸化物半導体膜（HS）と同様にして光触媒（HC）を調製した。

#### 【0146】活性評価

30 光触媒（HC）について、実施例1と同様に反応させた後吸光度を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0147】

【表1】

表1

	金属酸化物粒子														
	コア粒子						シェル層								
	粒子	成分	平均粒径 nm	屈折率	BG eV	等電点	シェル層形成用粒子			層厚 nm	比表面積 m <sup>2</sup> /g	細孔径 nm	屈折率	BG eV	調製時の pH
							成分	粒子径(nm)	等電点						
実施例1	A	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	10	6.5	100	150	6	1.7	3.2	5
実施例2	B	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	30	6.5	100	50	10	1.5	3.2	5
実施例3	C	TiO <sub>2</sub> ルチル	80	2.7	3.0	3.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	10	6.5	100	150	6	1.7	3.2	5
実施例4	D	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	ZnO	30	9.0	100	50	10	1.5	3.2	4
実施例5	E	TiO <sub>2</sub> ルチル	300	2.7	3.0	3.0	SnO <sub>2</sub>	10	6.5	100	150	5	1.7	3.8	4
実施例6	F	ZnO	300	2.1	3.2	9.0	TiO <sub>2</sub> アナターズ	10	6.5	100	150	6	1.7	3.2	5
比較例1	G	TiO <sub>2</sub> アナターズ	40	2.5	3.2	6.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例2	H	SiO <sub>2</sub>	30	1.45			TiO <sub>2</sub> アナターズ		6.5	5	50	2	1.9	3.2	12

【0148】

\* \* 【表2】

表1 (続き)

	光電気セル半導体膜				光電気セル性能				光触媒性能
	膜厚	細孔容積	平均	光増感材	V <sub>oc</sub>	J <sub>oc</sub>	FF	$\eta$	吸光度
	$\mu\text{m}$	ml/g	細孔径 nm	吸着量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	V	$\text{mA}/\text{cm}^2$		%	
実施例1	15	0.6	200	360	0.71	1.60	0.75	8.5	0.20
実施例2	15	0.7	200	200	0.70	1.53	0.72	7.7	0.15
実施例3	15	0.6	50	420	0.70	1.49	0.72	7.5	0.25
実施例4	15	0.7	200	150	0.65	1.32	0.70	6.0	0.30
実施例5	15	0.6	200	290	0.68	1.41	0.68	6.5	0.27
実施例6	15	0.6	300	320	0.72	1.52	0.70	7.7	0.15
比較例1	12	0.6	18	200	0.71	1.47	0.72	7.5	0.40
比較例2	15	0.4	20	180	0.70	0.45	0.65	2.0	0.80

【図面の簡単な説明】

【図1】 金属酸化物粒子における光の多重散乱を表す模式図である。

【図2】 本発明に係る光電気セルの概略断面図を示す。

【符号の説明】

※ 1……透明電極層

2……半導体膜

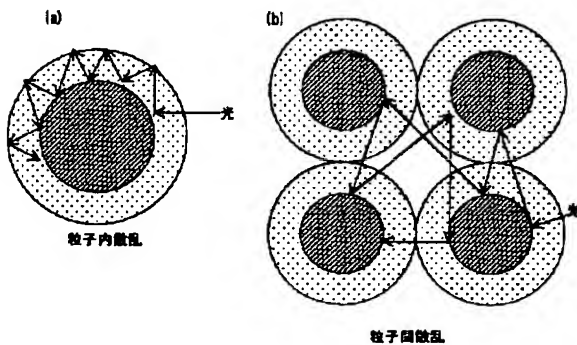
3……電極層

4……電解質

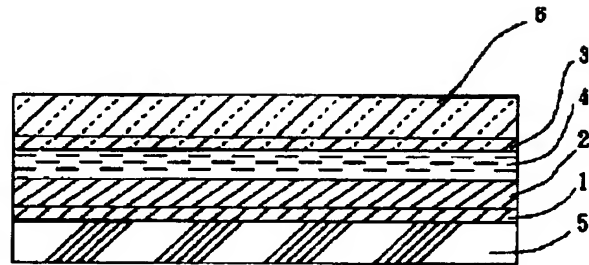
5……基板（透明基板）

※ 6……基板

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CC03 CD04  
 4G069 AA08 AA11 AA14 BA04A  
 BA48A BB04A BB04B BC22B  
 BC35B BD12B DA05 EA01X  
 EA01Y EB18X EB18Y EC22Y  
 5F051 AA14 FA01  
 5H032 AA06 AS16 BB05 CC11 CC16  
 EE02 EE07 EE17 HH04